

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Análise de Resíduos de Disparos de Armas
de Fogo usando ICP OES:
desenvolvimento de uma nova
metodologia analítica**

Gabriela Vanini

Dissertação de Mestrado em Química

**Vitória
2014**

Gabriela Vanini

**Análise de Resíduos de Disparos de Armas de Fogo (GSR) usando
ICP OES: desenvolvimento de uma nova metodologia analítica**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, na área de Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Wanderson Romão

**VITÓRIA
2014**

**Análise de Resíduos de Disparos de Armas de Fogo (GSR)
usando ICP OES: desenvolvimento de uma nova metodologia
analítica**

Gabriela Vanini

**Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção
do grau de Mestre em Química.**

Aprovado(a) em 07/02/2014 por:

**Prof. Dr. Wanderson Romão
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador**

**Profa. Dr^a. Maria Tereza W. D. Carneiro
Universidade Federal do Espírito Santo**

**Prof. Dr. Hildegardo Seibert França
Instituto Federal do Espírito Santo**

**Prof. Dr. Roy Edward Bruns
Universidade Estadual de Campinas**

Universidade Federal do Espírito Santo

Vitória, 07 de Fevereiro de 2014

Dedico este trabalho a minha amada família e ao meu noivo pela compreensão,
apoio, incentivo e amor durante todo o desenvolvimento deste trabalho.
Dedico-lhes esta conquista como gratidão. Essa conquista é nossa!

AGRADECIMENTOS

A Deus, por todos os milagres concedidos em minha vida, demonstrando dia após dia o quanto o Seu amor é misericordioso.

Aos meus pais, Walter e Neusa, ao meu irmão Thiago, e ao meu noivo Gabriel, por todo carinho, compreensão, incentivo, paciência e principalmente amor.

Aos meus avós, Jorge e Maria Ivone, e a minha tia Maria Aparecida, por todo acolhimento.

Ao meu orientador Wanderson Romão, pela orientação, incentivo, confiança e amizade, construída ao longo deste trabalho.

Aos amigos Flora, Vitor Gilles, Lucas, Rafael, Murilo, Suzy, Carlão, Kenup, pela amizade e apoio prestado nesta trajetória.

Aos meus amigos do Laboratório de Petroleômica: Lindamara, Lilian, Heloísa, Mayara, Letícia, Helber, Vitor Nunes, Jandira, Larissa, Flávia e Natwire.

À Polícia Civil da Grande Vitória e à Polícia Federal, em especial aos peritos Caline, Bianca, Tânia, Fabiano e Mara, pela colaboração nas coletas das amostras de resíduos de tiro.

Ao LabPetro/UFES, em especial ao professor Dr. Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro, pela oportunidade de execução deste trabalho e apoio financeiro.

Aos professores Dr. Roy Edward Bruns e Dr. Ronei J. Poppi e ao aluno de doutorado Paulo R. Filgueiras, da Unicamp, pela ajuda na etapa de planejamento dos experimentos e tratamento dos dados de otimização.

À professora Dr^a. Maria Tereza W. D. Carneiro e aos professores Dr. Hildegardo Seibert França e Dr. Roy Edward Bruns pela participação na banca examinadora.

À Capes e à Fapes, pelas bolsas concedidas.

E a todos que de alguma forma contribuíram para este trabalho, meus sinceros agradecimentos.

“Alguns homens vêem as coisas como são, e dizem ‘Por quê?’ Eu sonho com as coisas que nunca foram e digo ‘Porque não?’ “

George Bernard Shaw

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. (a) Esquema de um cartucho de AF e elementos essenciais (b) projétil deflagrado - Adaptada	20
Figura 2. Reação química com rodizonato de sódio para identificação de íons Pb^{2+}	24
Figura 3. Reação química com rodizonato de sódio para identificação de íons Ba^{2+}	24
Figura 4. Esquema da instrumentação de um espectrômetro de emissão óptica - Adaptada.....	26
Figura 5. Esquema de uma tocha usada em ICP OES – Adaptada.....	27
Figura 6. Processos que levam à produção de átomos, moléculas e íons em sistemas de nebulização em um plasma.	28
Figura 7. Nebulizador Meinhard – Adaptada	29
Figura 8. Exemplo de interferência espectral de sobreposição parcial da linha de emissão do Al com a linha do Pb - Adaptada	30
Figura 9. Desenho Composto Central para três fatores - Adaptada	37
Figura 10. Diagrama de Pareto onde são apresentados fatores significativos para: (a) Pb, (b) Ba e (c) Sb. (L) = comportamento linear (Q) = comportamento quadrático.....	46
Figura 11. Gráficos de superfície de resposta para (a) Pb; (b) Ba; e (c) Sb.....	49
Figura 12. Modelos de projéteis de chumbo - Adaptada.....	54
Figura 13. Principais partes que compõe um revólver .38 - Adaptada.....	54
Figura 14. Zonas de deposição de resíduos de disparos de armas de fogo em diferentes distâncias - Adaptada	56
Figura 15. Imagem das regiões de coleta de GSR das mãos do atirador: palma, dorso, pinça-palmar e pinça-dorsal.	59
Figura 16. Coletores do tipo fita: (a) adesiva, (b) dupla face, (c) esparadrapo e (d) Scotch®	60
Figura 17. Testes de disparo de armas de fogo a 0, 5, 10, 50, 100 e 200 cm de distância do alvo.....	61
Figura 18. Gráfico 3D de Pb, Ba e Sb em função da região de coleta: (a) Palma; (b) Dorso; (c) Pinça-Palmar; e (d) Pinça-Dorsal. Os símbolos correspondem a (•) branco; (○) homem; (▼) mulher; e (Δ) lavagem da mão.	66

Figura 19. Histograma 3D das concentrações de GSR em diferentes coletores em função do número de disparos do atirador (1, 3 e 5) e do efeito de lavagem da mão.	71
Figura 20. Imagem do alvo (tecido de algodão branco) antes e depois do teste colorimétrico em função da distância do atirador de 0 a 200 cm.....	72
Figura 21. Concentrações de Pb, Ba e Sb de GSR extraídos do alvo (tecido de algodão branco usando duas metodologias analíticas: (a) swabs como coletor e (b) pré-tratamento por micro-ondas.	72
Figura 22. Principais partes que compõe uma pistola - Adaptada.....	75
Figura 23. Principais tipos de munições utilizadas em pistolas - Adaptada.....	75
Figura 24. Média das concentrações de Pb, Ba e Sb (em duplicata) de GSR coletados da mão esquerda e direita de um atirador destro usando: (a) revólver .38 (b) pistola .380 (c) pistola .40.....	80
Figura 25. Plotagem em 3D das retas para Pb, Ba e Sb em função do número de disparos usando revólver calibre .38 e pistolas calibre .380 e .40	82
Figura 26. Número de disparos <i>versus</i> a previsão de tiros por RLM usando o modelo para (a) revólver .38 e pistolas (b) .380 e (c) .40.	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Homicídios envolvendo armas de fogo nos 12 países mais populosos do mundo (estimativas entre 2010 e 2012) – Adaptada	14
Tabela 2. Ordenamento das UF segundo Taxas de Óbito por AF (em 100 mil habitantes) - Adaptada	16
Tabela 3. Percentual de laudos expedidos pelas unidades de criminalística, por tipo, por UF em 2011 - Adaptada	17
Tabela 4. Especificações das armas usadas.	33
Tabela 5. Comparação entre métodos univariados e multivariados.....	36
Tabela 6. Níveis com os respectivos valores reais dos parâmetros do estudo de otimização multivariada.....	42
Tabela 7. Matriz do CCD para três variáveis.....	43
Tabela 8. ANOVA e Validação do modelo.	45
Tabela 9. Valores da análise de variância Teste F (ANOVA).....	46
Tabela 10. Valores críticos encontrados para otimização de Pb, Ba e Sb. Entre parênteses estão os valores codificados utilizados para os cálculos.	50
Tabela 11. Parâmetros de mérito para Pb, Ba e Sb em GSR.	51
Tabela 12. Especificações do revólver .38 SPL.	54
Tabela 13. Programa de aquecimento para pré-tratamento das fitas.	61
Tabela 14. Programa de aquecimento para pré-tratamento do tecido.	62
Tabela 15. Dados das curvas analíticas de Pb, Ba, Sb e Al.....	63
Tabela 16. Concentrações de Pb, Ba e Sb obtidas das quatro diferentes regiões da mão de um atirador (homem e mulher): palmar, dorso, pinça-palmar e pinça-dorsal em função do número de tiros. Os valores entre parênteses são os desvios padrão de três determinações (análises em triplicata)	65
Tabela 17. Média das concentrações de GSR em diferentes coletores em função do número de disparos do atirador (1, 3 e 5) e do efeito de lavagem da mão. Os valores entre parênteses são os desvios padrão de duas determinações (análises em duplicata).....	68
Tabela 18. Comparação entre revólver e pistola.....	76
Tabela 19. Dados das curvas analíticas de Pb, Ba, Sb e Al.....	79
Tabela 20. ANOVA e Validação do modelo para análises de GSR de revólver .38 e pistolas .380 e .40.	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AF – Armas de Fogo

ANOVA – *Analysis of Variance*

CBC – Companhia Brasileira de Cartuchos

CCD – *Central composite design* (Desenho Composto Central)

EDTA – Ácido etilenodiamino tetra-acético

EDX – Detector de energia de dispersão de raios X

FRX – Fluorescência de Raios X

GSR – *GunShot Residues* (Resíduos de disparos de armas de fogo)

ICP – *Inductively Coupled Plasma*

ICP-MS – *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

ICP OES – *Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy*

(Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado)

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

LD – Limite de detecção

LQ – Limite de quantificação

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

PI – Padrão interno

RF – Radiofrequência

RLM – Regressão linear múltipla

UF – Uniões Federativas

LISTA DE SÍMBOLOS

cm – Centímetro

g – Grama

°C– Grau Celsius

h – Hora

L – Litro

m – Massa

MHz –Megahertz

MΩ – Megaohm

μg– Micrograma

μm – Micrômetro

mg– Miligrama

mL– Mililitro

mm – Milímetro

min– Minuto

nm– Nanômetro

% – Porcentagem

Kg – Quilograma

kHz – Quilohertz

Km – Quilômetro

V – Volume

W – Watts

RESUMO

A violência envolvendo armas de fogo representa um grande problema no Estado do Espírito Santo e o desenvolvimento de novos métodos e técnicas que possam auxiliar a polícia na elucidação de homicídios é de fundamental importância para a redução da criminalidade. A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) ganha destaque por ser uma técnica de alta sensibilidade, versátil e mais barata quando comparada com técnicas atualmente utilizadas pela polícia. Desta forma o objetivo deste trabalho foi desenvolver uma metodologia rápida, sensível e confiável para coleta e quantificação de resíduos de disparos de armas de fogo (GSR) utilizando a técnica de ICP OES para medir as concentrações de Chumbo (Pb), Bário (Ba) e Antimônio (Sb) liberados em revólver calibre .38 e pistolas calibres .380 e .40. O trabalho dividiu-se em três capítulos. O capítulo 1 abordou a etapa de otimização da técnica de ICP OES para GSR, no qual foram avaliados os parâmetros operacionais de potência, fluxo do gás de nebulização e taxa de aspiração, utilizando planejamento multivariado composto central. No capítulo 2 foram monitoradas as concentrações de Pb, Ba e Sb em GSR para revólver Taurus® .38, e importantes tópicos foram avaliados, tal como i) a melhor região de coleta da mão do atirador; ii) coletores de fita *versus swabs* e iii) análise da sensibilidade da técnica de ICP OES em função da distância do atirador quando comparado ao convencional teste colorimétrico. O Pb foi o metal encontrado em maior abundância. Em termos de sensibilidade analítica, uma alta concentração dos três elementos (Pb, Ba e Sb) foi encontrada principalmente nas regiões das pinça-palmar e pinça-dorsal da mão, mesmo com a lavagem da mão do atirador após os disparos, para três e cinco tiros. Na análise entre coletores, os *swabs* apresentaram melhor sensibilidade na coleta de GSR, além de uma melhor relação custo/benefício, quando comparado com as fitas. No capítulo 3 foi feito um estudo comparativo entre revólver .38 e pistolas .380 e .40. Foram quantificados Pb, Ba e Sb na mão direita e esquerda dos atiradores para as três armas e realizada uma predição do número de disparos através da construção de modelos de regressão linear múltipla. Foi observado que as concentrações de GSR encontradas nas armas seguem a ordem revólver .38 > pistola .380 > pistola .40, e que é possível prever o número de disparos de um atirador com boa precisão. Os resultados gerais mostraram importantes informações em análises de GSR, representando um avanço nas investigações forenses.

Palavras-chave: Balística forense . Armas de fogo .Chumbo .Bário .Antimônio.

ABSTRACT

Violence involving firearms is a big issue in the state of Espírito Santo and the development of new methods and techniques that can help the police to elucidate homicides is extremely important to the reduction of crime. Optical emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP OES) stands out as a highly sensitive, versatile and cheap technique when compared to current techniques used by the police. Therefore, the objective of this work was to develop a fast, sensitive and reliable method for collection and quantification of gunshot residues (GSR) using ICP OES to determine the concentrations of lead (Pb), barium (Ba) and antimony (Sb) released by .38 caliber handgun and .380 and .40 caliber pistols. The work was divided into three chapters. In the first, it was discussed the optimization step of the ICP OES technique for GSR, which evaluated the operating parameters of radio frequency power, nebulizer gas flow rate and aspiration rate, using multivariate central composite design. In the second chapter, a study was conducted using Taurus® .38 handgun, which investigated the best residue collection region of the hand in men and women, the feasibility of different collectors for GSR, the comparison of the colorimetric analysis and ICP OES technique for varying distances and the influence of hand washing before and after shots. The results showed that the regions of the thumb and forefinger palm, and the back of the thumb and forefinger are the best collection areas. The pure swab showed better results in terms of cost / benefit and it is possible to obtain concentrations of the metals of interest even with hand washing of shooter. In the third chapter a comparative study between .38 handgun and .380 and .40 pistols it was done. It was quantified Pb, Ba and Sb on the right and left hands of the shooters for the three weapons and held a prediction of the number of shots through the construction of a calibration curve. It was noted the amount of GRS found on the weapons, follows the order .38 handgun>.380 pistol>.40 pistol. Overall results showed important information in GSR analysis, representing a breakthrough in forensic investigations.

Keywords: Ballistic Forensic .Firearms .Lead .Barium .Antimony .ICP OES.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL.....	14
1.1. Balística Forense.....	18
1.1.1. Definição.....	18
1.1.2. Armas de fogo: histórico e conceitos.....	19
1.1.3. Mecanismo de disparo e formação de resíduos de disparo.....	21
1.2. Técnicas aplicadas para identificação de GSR.....	22
1.2.1. A técnica de ICP OES.....	25
2. OBJETIVOS.....	31
2.1. Geral.....	31
2.2. Específicos.....	31
2.2.1. CAPÍTULO 1: Otimização da técnica de ICP OES para matriz de GSR.....	31
2.2.2. CAPÍTULO 2: Análise de GSR produzidos por revólver calibre .38.....	31
2.2.3. CAPÍTULO 3: Comparação dos GSR de revólver .38 e pistolas .380 e .40.....	32
3. PARTE EXPERIMENTAL GERAL.....	33
3.1. Materiais e Reagentes.....	33
3.2. Instrumentação.....	33
4. CAPÍTULO 1: OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA DOS PARÂMETROS INSTRUMENTAIS DE ICP OES PARA DETERMINAÇÃO DE Pb/Ba/Sb EM MATRIZ DE GSR.....	35
4.1. INTRODUÇÃO.....	35
4.2. OBJETIVOS.....	39
4.2.1. Geral.....	39
4.2.2. Específicos.....	39

4.3.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	40
4.3.1.	Coleta e preparo das amostras.....	40
4.3.2.	Otimização das condições operacionais.....	40
4.3.3.	Características de Desempenho.....	41
4.4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
4.4.1.	Otimização dos parâmetros operacionais.....	42
4.4.2.	Determinação dos parâmetros analíticos de mérito.....	50
4.5.	CONCLUSÃO.....	52
5.	CAPÍTULO 2: ANÁLISE DE GSR PRODUZIDOS POR REVÓLVER CALIBRE	
.38	53
5.1.	INTRODUÇÃO.....	53
5.2.	OBJETIVOS.....	57
5.2.1.	Geral.....	57
5.2.2.	Específicos.....	57
5.3.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	58
5.3.1.	Materiais e reagentes.....	58
5.3.2.	Avaliação da melhor região de coleta de GSR nas mãos de um atirador	58
5.3.3.	Avaliando o melhor coletor.....	59
5.3.4.	Deteção de GSR em função da distância do atirador.....	61
5.4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
5.4.1.	Avaliação da melhor região de coleta de GSR nas mãos de um atirador	63
5.4.2.	Avaliando o melhor coletor.....	66
5.4.3.	Deteção de GSR em função da distância do atirador.....	69
5.5.	CONCLUSÃO.....	73
6.	CAPÍTULO 3: Comparação dos GSR de revólver .38 e pistolas .380 e	
.40	74

6.1. INTRODUÇÃO.....	74
6.2. OBJETIVOS.....	77
6.2.1. Geral.....	77
6.2.2. Específicos.....	77
6.3. PARTE EXPERIMENTAL.....	78
6.3.1. Análise de GSR produzidos por revólver .38 e pistolas (.380 e .40).....	78
6.3.2. Predição do número de disparos por tratamento estatístico.....	78
6.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	79
6.4.1. Análise de GSR produzidos por revólver .38 e pistolas (.380 e .40).....	79
6.4.2. Predição do número de disparos por tratamento estatístico.....	81
6.5. CONCLUSÃO.....	85
7. CONCLUSÃO GERAL.....	86
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	88

1. INTRODUÇÃO GERAL

Em um contexto mundial, 60% das mortes violentas são causadas por armas de fogo (AF) ¹. No Brasil, as estatísticas são ainda mais preocupantes, tendo em vista que 70% dos homicídios são decorrentes do uso de AF ². Conforme descrito na **Tabela 1**, esse índice elevado não pode ser justificado pelas dimensões continentais do Brasil. A China, por exemplo, o país mais populoso do mundo, com sete vezes mais habitantes que o Brasil, apresenta índices de mortes por armas de fogo quatro vezes menores. O Paquistão, com população similar à do Brasil apresenta quatro vezes menos mortes por AF. Outro fator preocupante é que ocorrem mais mortes por AF no Brasil do que em países com conflitos civis, étnicos e religiosos. Como exemplo pode-se citar o conflito por disputa territorial/religiosa na Chechênia, ou no Golfo, que de 1947-2000 registrou uma média de 2.358 mortes/ano ³, enquanto no Brasil em 2010 contabilizou aproximadamente 35000 mortes/ano (cerca de 108 mortes/dia) ⁴.

Tabela 1. Homicídios envolvendo armas de fogo nos 12 países mais populosos do mundo (estimativas entre 2010 e 2012) – Adaptada ^{2,4}.

País	População (milhões)	Fontes	Número de homicídios por AF	Ano
China	1.339,2	Unodc_b	9.387	2010
Índia	1.184,6	Unodc	3.093	2009
Estados Unidos	310,0	Whosis	12.179	2008
Indonésia	234,2	Unodc_b	13.274	2008
Brasil	193,4	SIM/MS	36.792	2010
Paquistão	185,0	Unodc_b	9.246	2010
Nigéria	164,4	Unodc_b	12.895	2008
Bangladesh	158,3	Unodc	1.456	2000
Rússia	141,9	Unodc_b	13.266	2010
Japão	127,4	Whosis	9	2010
México	108,4	Whosis	17.561	2010
Filipinas	94,0	Whosis	6.879	2010

Fontes:

SIM/MS: Sistema de Informação de Mortalidade/MS

Unodc: United Nations Office on Drugs and Crime

Unodc_b: Estimativa a partir do total de homicídios considerando participação de 70% para as AF

Whosis: Sistema de Estatísticas da OMS

Dentro deste contexto, três fatores são apontados como principais responsáveis pelas altas taxas de homicídios por AF no Brasil: facilidade de acesso, cultura da violência e impunidade ². A impunidade é uma das questões que vem sendo abordadas nos últimos anos no Brasil, justificada pela lentidão da justiça na elucidação dos crimes, o que gera inquéritos policiais arquivados durante anos, e como consequência a impressão de não punição no país. Segundo o Relatório Nacional da Execução da Meta 2 da Estratégia Nacional de Justiça e Segurança Pública, em 2012 no Brasil apenas de 5-8% dos homicídios envolvendo AF foram elucidados. Nos Estados Unidos este percentual é de 65% e no Reino Unido de 90% ².

Analisando-se as taxas de homicídios por AF nas Uniões Federativas (UF) do Brasil entre os anos de 2000 a 2010, **Tabela 2**, podemos observar alterações significativas no que diz respeito aos índices de mortes por armas de fogo. O estado do Rio de Janeiro que em 2000 ocupava a 1ª posição caiu para a 8ª em 2010, enquanto que o estado do Espírito Santo já ocupava a 3ª posição em 2000 e em 2010 representava o 2º estado em taxas de mortes por AF, perdendo apenas para Alagoas. Entre as vinte e três capitais brasileiras, as AF foram utilizadas em mais de 50% dos homicídios, com exceção apenas de Boa Vista, Macapá, Rio Branco e Palmas, cidades onde à baixa proporção de crimes cometidos com armas chama a atenção ⁴.

O Espírito Santo é o Estado onde foram realizados os estudos desta dissertação. O trabalho surgiu do convênio firmado entre a Superintendência de Polícia Técnico-Científica da Polícia Civil do Espírito Santo e a Universidade Federal do Espírito Santo, devido à necessidade de auxiliar a perícia do Estado na elucidação de crimes, uma vez que estes refletem diretamente no número de laudos emitidos anualmente. A **Tabela 3** apresenta o número de laudos gerados nas UF do Brasil, no qual podemos observar que o Espírito Santo apresenta índices bastante elevados na área de Química Forense (55,87%), quando comparado com Estados mais populosos, como São Paulo, mostrando a importância de pesquisas nesta área que possam acelerar na conclusão dos laudos.

Tabela 2. Ordenamento das UF segundo Taxas de Óbito por AF (em 100 mil habitantes) - Adaptada ²

UF	2000		2010		Δ %
	Taxa	Posição	Taxa	Posição	2000/10
Alagoas	17,5	9º	55,3	1º	215,2
Espírito Santo	33,3	3º	39,4	2º	18,5
Pará	8,5	24º	34,6	3º	307,2
Bahia	11,7	15º	34,4	4º	195,0
Paraíba	11,5	16º	32,8	5º	184,2
Pernambuco	46,6	2º	30,3	6º	-35,0
Paraná	13,6	14º	26,4	7º	94,8
Rio de Janeiro	47,0	1º	26,4	8º	-43,8
Distrito Federal	28,8	5º	25,3	9º	-12,1
Ceará	9,4	19º	25,0	10º	166,9
Rondônia	22,0	8º	23,6	11º	7,3
Sergipe	17,2	10º	23,0	12º	33,8
Goiás	15,6	13º	22,0	13º	41,0
Rio Grande do Norte	9,8	18º	20,6	14º	110,1
Mato Grosso	29,8	4º	19,9	15º	-33,4
Amazonas	9,4	20º	18,9	16º	102,6
Rio Grande do Sul	16,3	11º	16,3	17º	-0,3
Amapá	8,6	23º	15,8	18º	84,2
Mato Grosso do Sul	23,9	7º	14,8	19º	-37,9
Maranhão	3,6	27º	13,8	20º	282,2
Minas Gerais	8,9	21º	13,4	21º	49,9
Tocantins	10,6	17º	10,5	22º	-1,4
Acre	8,8	22º	10,0	23º	13,2
São Paulo	28,7	6º	9,3	24º	-67,5
Santa Catarina	5,9	25º	8,5	25º	44,5
Piauí	4,7	26º	8,0	26º	70,0
Roraima	16,0	12º	7,1	27º	-55,7

Fonte:

SIM/SVS/MS

Tabela 3. Percentual de laudos expedidos pelas unidades de criminalística, por tipo, por UF em 2011
- Adaptada ⁵.

UF	Tipo de Laudo		
	Química Forense	Local de crime contra pessoa	Balística
Alagoas	32,97	30,07	20,66
Espírito Santo	55,87	6,10	22,78
Pará	3,06	7,89	16,99
Bahia	**	10,20	30,08
Paraíba	0,00	6,41	9,09
Pernambuco	38,76	7,88	20,27
Paraná	8,69	7,96	34,84
Rio de Janeiro	23,06	15,44	12,34
Distrito Federal	22,39	3,55	10,84
Ceará	0,00	17,40	28,65
Rondônia	*	3,43	0,31
Sergipe	30,00	8,75	32,50
Goiás	49,93	2,11	10,70
Rio Grande do Norte	**	**	56,84
Mato Grosso	39,02	3,40	15,65
Amazonas	**	3,48	17,13
Rio Grande do Sul	0,39	8,33	41,34
Amapá	**	3,48	17,13
Mato Grosso do Sul	0,00	*	5,85
Maranhão	**	8,39	42,28
Minas Gerais	39,02	3,40	15,65
Tocantins	**	16,12	34,74
Acre	*	1,81	12,42
São Paulo	3,61	10,96	8,22
Santa Catarina	**	5,11	16,69
Piauí	22,35	2,27	0,87
Roraima	15,53	2,61	3,71

*Não se aplica

**Dados não fornecidos

Fonte: Secretaria Nacional de Segurança Pública/Ministério da Justiça, 2002.

Deste modo, o aprimoramento e desenvolvimento de metodologias eficientes são de suma importância para a resolução de crimes. A pesquisa na área forense busca conciliar ciência/tecnologia com a rotina policial, através da utilização de conhecimentos relacionados a diversas áreas como a Química, Física, Biologia e Engenharias. Como destaque destas áreas afins, a Química Forense vem ganhando importante espaço, uma vez que, não só a área da criminalística, mas também a toxicologia utiliza metodologia baseada em reações químicas e instrumentos baseados em propriedades químicas para a emissão de laudos técnico-científicos, sendo uma das áreas de maior relevância dentro da perícia. Dentro da Química Forense, existem diversas ramificações: toxicologia, análise de adulterações em numerações de veículos, investigação de fraudes em medicamentos, bebidas e combustíveis, documentoscopia, balística, dentre outras, e com o progresso da tecnologia e o desenvolvimento de diferentes técnicas analíticas, a Química Forense tem sido cada vez mais utilizada para elucidar controvérsias periciais.

Neste trabalho será abordada a área da Balística Forense, uma subárea da criminalística.

1.1. Balística Forense

1.1.1. Definição

A Balística Forense conceitua-se como um ramo da Criminalística que estuda as AF, sua munição e os efeitos dos tiros por elas produzidos, sempre que tiverem relacionadas direta ou indiretamente com infrações penais, visando esclarecer e provar de maneira técnica a sua ocorrência ⁶. Desta forma pode servir como prova na condenação ou absolvição de um acusado que cometeu uma infração penal com AF. Dentro desta definição, podemos subdividir a balística em três subáreas:

- Balística externa: estuda a trajetória do projétil, desde a saída do cano da arma até a sua parada final, analisando as condições do movimento, velocidade inicial do projétil, sua forma, massa, superfície, resistência ao ar, a ação da gravidade e os seus movimentos intrínsecos.

- Balística interna ou interior: estuda a estrutura, mecanismos e funcionamento das armas de fogo, o tipo de metal usado na sua fabricação, sua resistência às pressões desenvolvidas na ocasião do disparo e as técnicas de tiro.
- Balística de efeitos, terminal ou balística do ferimento: estuda os efeitos gerados pelo projétil desde que abandona a boca do cano até atingir o alvo, incluindo os impactos, lesões e danos sofridos pelos corpos atingidos, sejam eles animados ou inanimados. Essa subárea que será abordada ao longo deste trabalho.

1.1.2. Armas de fogo: histórico e conceitos

As primeiras armas de fogo, ainda improvisadas, provavelmente surgiram na China logo após a invenção da pólvora, no século IX¹. Em tubos de bambu, essa mistura de salitre, enxofre e carvão vegetal, que explode em contato com o fogo, era usada para atirar pedras. Os árabes aperfeiçoaram o invento no século XIII, quando os canhões passaram a ser feitos de madeira e reforçados com cintas de ferro. Entretanto, a principal contribuição veio no século XIV, quando surgiram os primeiros canhões de bronze, mais seguros, que possibilitou a evolução tanto do armamento pesado quanto do individual. As primeiras armas de fogo portáteis aparecem no século XV. A primeira arma individual amplamente usada em batalhas foi o mosquete, criado no século XVI, que chegava a pesar 11 kg, com calibre de até 24 mm e um alcance de cerca de 220 metros, contudo era lento e tinha péssima pontaria. No século seguinte, surgiu o fuzil de pederneira, que apresentava melhor pontaria, mas muitos disparos falhavam e o soldado ainda precisa abastecer manualmente a arma com a pólvora e o projétil. No século XIX, a criação dos cartuchos e dos mecanismos de carregamento pela culatra tornou as armas mais confiáveis e impulsionou de vez a tecnologia bélica. O ponto culminante foi a automação, com a invenção da metralhadora em 1884. Para completar, os modelos de submetralhadoras, fuzis de assalto e pistolas automáticas do final do século XX tornaram mais potentes o poder de destruição das armas^{1,6,7}.

O conceito de arma, segundo o artigo 3º inciso, IX do Decreto 3.665/00, é todo “artefato que tem por objetivo causar dano, permanente, ou não a seres vivos e

coisas”⁸. Dentro deste conceito, as armas podem ser classificadas em próprias e impróprias. As armas próprias são produzidas com a finalidade de defesa e ataque, como exemplo as AF. As armas impróprias são produzidas sem finalidade específica de ataque e defesa, como o martelo, faca, por exemplo. Então, conforme o inciso XIII do mesmo artigo AF é a “arma que arremessa projéteis empregando a força expansiva dos gases gerados pela combustão de um propelente confinado em uma câmara que, normalmente, está solidária a um cano que tem a função de propiciar continuidade à combustão do propelente, além de direção e estabilidade ao projétil”⁹.

Na classificação geral das AF, as armas portáteis foram subdivididas em dois grupos distintos: armas curtas e as armas longas. As armas de fogo curtas são as mais usadas tanto para defesa pessoal como para cometer crimes, além de serem as mais fabricadas na maioria dos países e enquadram a maioria das armas portáteis ⁶. Os revólveres e pistolas semiautomáticas por serem armas de pouco peso, dimensões reduzidas, fácil manejo e porte, são as mais usadas por delinquentes para cometer crimes. Assim, são estas cujo estudo mais interessa a balística forense.

As AF são compostas de aparelho arremessador ou arma propriamente dita, a carga de projeção (pólvora), e o projétil. Os dois últimos integram, na maioria das vezes, o cartucho, que é a unidade de munição da maioria das armas de fogo de retro carga. A munição é a principal prova material estudada dentro da balística. O cartucho é dividido em quatro partes: projétil, pólvora, estojo e espoleta, **Figura 1a-b**.

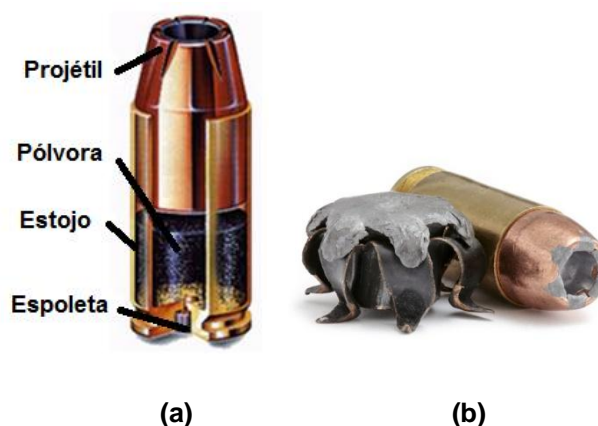


Figura 1. (a) Esquema de um cartucho de AF e elementos essenciais **(b)** projétil deflagrado –

Adaptada ⁴

1.1.3. Mecanismo de disparo e formação de resíduos de tiro

As armas de fogo por serem máquinas térmicas, fundadas no princípio da termodinâmica e da termoquímica, sua utilização independe da ação física (após o acionamento do gatilho). Desta forma, ao ser acionado o mecanismo de disparo, a ponta do percutor deforma a espoleta (cápsula), comprimindo a mistura iniciadora. Esta, ao sofrer o impacto, produz chamas de alto poder calorífico (podendo atingir 2500°C) que passam por orifícios existentes no fundo do alojamento da espoleta e dão início a combustão dos grãos de pólvora. A combustão da pólvora gera, em um curtíssimo espaço de tempo, um volume de gases considerável. A pressão destes impele o projétil através do cano da arma, assim como os resíduos sólidos (nuvem de fumaça) ⁶.

A espoleta é formada pela mistura iniciadora. A mistura iniciadora é composta principalmente por estifinato de chumbo ($C_6H_9N_3O_8Pb$), nitrato de bário, trissulfeto de antimônio e 2,4,6-trinitrotolueno (TNT). No momento do disparo, uma grande quantidade de material gasoso e incandescente é produzida e expelida juntamente com o projétil. Na nuvem gasosa que se forma no momento do disparo, estão presentes produtos de detonação da mistura iniciadora da espoleta. No momento da detonação, por meio de condições específicas de temperatura e pressão durante o disparo, os componentes metálicos são volatilizados, saindo da espoleta em forma de vapor. Este é rapidamente condensado, dando origem a partículas esféricas e esferóides muito pequenas (0,1µm a 5µm) ^{1,6} formando o que é conhecido como resíduo de tiro ou GSR (*GunShot Residues*). Os resíduos de tiro são compostos especialmente por elementos derivados da deflagração da espoleta (chumbo (Pb), bário (Ba) e antimônio (Sb)) de pólvora parcialmente fundida e elementos do cano e do próprio projétil ¹⁰, que se depositam no atirador (especialmente nas mãos, rosto e roupas), em pessoas próximas e mesmo na vítima ¹¹.

A identificação de GSR inorgânicos dentro da balística forense representa uma das práticas mais realizadas para a identificação do atirador, pois em locais onde ocorreu a produção de um disparo, lesão corporal ou morte por AF, existe a possibilidade de encontrarmos os GSR em anteparos, vestes ou partes do corpo não cobertas por vestes e nas mãos do atirador ou de algum indivíduo que esteve próximo do evento. Os resíduos que saem das câmaras podem atingir as mãos do

atirador, em especial a região dorsal dos dedos polegar e indicador, e a palma da mão. Nestas regiões é que devem ser pesquisados e revelados os possíveis resíduos de um tiro.

Em disparos com revólveres, a quantidade de GSR encontrados na mão é muito maior do que em pistolas. Isto se deve as pistolas serem armas mais fechadas, onde, dependendo do caso, nenhuma quantidade de GSR é identificado na mão do atirador. Adicionalmente, em submetralhadoras e armas longas a possibilidade de se encontrar GSR nas mãos do atirador é também pequena. A detecção ou não de GSR está diretamente relacionada com a classificação das armas de fogo. Em armas semiautomáticas, os gases escaparão pela janela de ejeção, podendo se depositar na mão do atirador, dependendo da posição desta janela. Já em armas automáticas, dificilmente haverá escape de gases pela parte posterior do cano, antes que a arma seja aberta. Neste caso, a deposição de partículas oriundas de disparos por AF ocorrerá somente se arma seja aberta imediatamente após a produção do disparo ⁶.

1.2. Técnicas aplicadas para identificação de GSR

Diversos trabalhos vêm sendo publicados envolvendo o uso de novas técnicas para identificação de GSR dentro da Balística Forense ¹⁰⁻¹⁴ e os elementos Pb, Ba e Sb são os principais marcadores químicos presentes nos resíduos inorgânicos produzidos por disparos de armas de fogo, como já descrito anteriormente. Em Balística Forense, um resultado confiável, em que pode afirmar se um indivíduo realmente efetuou disparos ou esteve próximo a um disparo de arma de fogo é dado pela técnica de microscopia eletrônica de varredura com detector de energia de dispersão de raios X (MEV/EDX) ¹⁵⁻¹⁸. Esta técnica vem sendo utilizada e defendida por um grande número de peritos criminais, pois permite que se correlacione a morfologia e a composição química individual de cada partícula (Pb, Ba e Sb) ¹⁹⁻²¹. O seu funcionamento baseia-se na utilização de um feixe de elétrons no lugar dos fótons empregados em um microscópio óptico convencional, o que permite resolver o problema de resolução relacionada com a fonte de luz branca ²². Contudo, em julho de 1998, a Companhia Brasileira de Cartuchos (CBC) iniciou a produção e comercialização de uma munição denominada *clean range ammunition* (munição

limpa). Esse novo tipo de munição possui uma mistura iniciadora composta por diazól, nitrato de estrôncio, pólvora e tetrazeno, tendo como produtos de reação monóxido de carbono, dióxido de carbono, vapor d'água, nitrogênio e óxido de estrôncio. Ademais, além deste cartucho não apresentar metais pesados na composição da espoleta, os projéteis são totalmente encamisados para evitar a evaporação de Pb oriundo de seu núcleo. Deste modo, a utilização da munição limpa tem se mostrado extremamente difícil de ser evidenciada, mesmo utilizando MEV/EDX, pois ela origina maior quantidade de gases e menor quantidade de partículas sólidas^{1,6,23}. Além disso, o tempo de análise utilizando o MEV é longo (em torno de 24 horas) e sua instalação e manutenção são caras. No Brasil, somente o Instituto Nacional de Criminalística da Polícia Civil no Estado de São Paulo, o Instituto Nacional de Criminalística do Departamento de Polícia Federal, sediado em Brasília, e o Laboratório Central de Polícia Técnica da Bahia possuem equipamentos similares²⁴. Assim, levando em consideração a relação custo/benefício, a implementação desta técnica como rotina em laboratórios forenses se torna inviável, uma vez que uma grande quantidade de crimes envolvendo AF ocorre diariamente nos estados brasileiros, e como consequência, um enorme número de laudos é expedido nas unidades de criminalística das UF, como já descrito na **Tabela 3**. No estado do Espírito Santo, por exemplo, com altos índices de homicídios envolvendo AF, é gerada uma média mensal de 300 laudos no setor de balística da Polícia Civil.

Os Institutos de Criminalística vêm usando rotineiramente testes colorimétricos por via úmida como método não específico para identificação de resíduos de disparos de armas de fogo. Entre os principais ensaios, destaca-se a utilização do reagente rodizonato de sódio (reação de *Feigl-Suter*). Este teste é bastante utilizado para identificação do Pb (**Figura 2**)^{8,14}, caracterizado pelo aparecimento de manchas de cor vermelho-rosa após a pulverização do reagente. Em alguns casos também é possível a identificação de Ba, devido a presença do composto oxidante nitrato de bário na espoleta (**Figura 3**)^{8,25-27} evidenciada pelo desenvolvimento de manchas de cor laranja.

Os ensaios colorimétricos possuem como grande vantagem a sua rápida aplicação e o baixo custo envolvido, podendo ser empregados em análises *in loco*. Contudo, uma das grandes limitações destes ensaios é a baixa sensibilidade, podendo conduzir a resultados falso-positivos por contaminação prévia com outros materiais e ofícios^{11,26,28}.

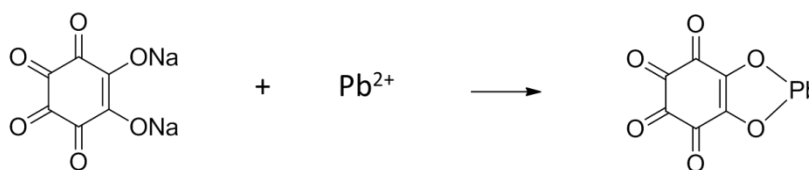


Figura 2. Reação química com rodizonato de sódio para identificação de íons Pb^{2+} .

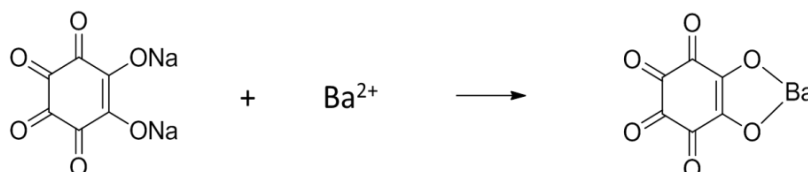


Figura 3. Reação química com rodizonato de sódio para identificação de íons Ba^{2+} .

Em paralelo a técnica de MEV/EDX e aos testes colorimétricos por via úmida, outras poderosas ferramentas analíticas vêm se destacando nesse cenário: a técnica de fluorescência de raios X (FRX), a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e a espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

A primeira foi relatada por Berendes e colaboradores ²⁹ que mostraram a utilização da FRX na obtenção de imagens de GSR produzidas por munições convencionais (contendo os elementos Pb/Ba/Sb) e munições denominadas ambientais. A FRX começou a ser empregada na década de 1950, quando foram desenvolvidos os primeiros equipamentos comerciais. A técnica apresenta diversas vantagens: é multielementar, seletiva, não-destrutiva e apresenta baixo custo por análise, além de não exigir preparação prévia da amostra. Com isso, os vestígios de estudo podem ser submetidos a outras técnicas, preservados para análises futuras ou realização de contra perícias. Apesar da técnica de FRX não determinar a presença de partículas metálicas específicas do processo de disparo de arma de fogo, ela permite detectar a presença dos metais característicos dos propelentes empregados na confecção dos cartuchos, como Pb, Ba e Sb (nas munições tradicionais) e titânio e estrôncio (nas munições livres de metais pesados), quando presentes em grande quantidade. Nesse aspecto, a técnica de FRX é mais sensível do que os métodos colorimétricos, contudo quando ela é comparada a outras técnicas espectrométricas como ICP OES e ICP-MS, apresenta baixa sensibilidade (em geral $\mu\text{g g}^{-1}$), em especial para o elemento Sb ³⁰.

A técnica de ICP-MS começou a ganhar espaço na área forense em 1998, quando Koons desenvolveu a primeira metodologia de aplicação de ICP-MS para análise de GSR ³¹. Em 2004, Reis e colaboradores ¹² desenvolveram uma nova metodologia para coleta e análise de GSR por ICP-MS também, utilizando *swabs* embebidos em EDTA 2% (m/v) como coletor ³². Neste estudo foram encontradas concentrações máximas e mínimas de 7250 e 1,05; 108 e 0,72; e 482 e 1,25 mg L⁻¹ para Pb, Sb e Ba, respectivamente, após a realização de um disparo por revólver .38. Apesar da alta sensibilidade da técnica ^{33,34}, o alto custo de instalação e manutenção ainda dificultam a implementação como técnica de rotina em laboratórios forenses.

As estatísticas apresentadas pelo Núcleo de Química do Instituto de Criminalística da Superintendência de Polícia Técnico-Científica do Estado de São Paulo mostraram que o número de resultados positivos obtidos com o emprego do exame residuográfico nas mãos de supostos atiradores vem diminuindo drasticamente. Este fenômeno também é observado em todo o país, chegando a valores menores que 5% ³⁵ dos testes realizados. Estes resultados se devem principalmente a carência de metodologias analíticas que direcionem o sistema de coleta e/ou amostragem no resultado final, levando assim, a resultados não conclusivos e duvidosos.

Nessa vertente, a técnica de ICP OES se mostra mais promissora e versátil. Assim como a técnica de ICP-MS, suas principais vantagens são: ser multielementar, sensível para detectar os três elementos de interesse com valores de concentrações confiáveis e a análise é rápida ³⁶⁻³⁸. Além disso, a técnica de ICP OES apresenta um menor custo de aquisição e manutenção do equipamento, preparo mais simples das amostras, por não necessitar de “sala limpa” para as análises. Além disso, atualmente é o equipamento disponível na Polícia Técnico-Científica da Polícia Civil do Espírito Santo.

1.2.1. A técnica de ICP OES

Em 1961 Reed ^{39,40} descreveu uma tocha de quartzo constituída por três tubos concêntricos, a qual era introduzida em uma espiral de cobre para formação de plasma em seu extremo, e este sistema foi usado a princípio para o crescimento de cristais. Em 1964 e 1965, Greenfield e Wendt & Fassel, ⁴¹ respectivamente,

passaram a utilizar essa tocha para fins analíticos. Desde então, o interesse em aplicar o plasma induzido á espectrometria foi crescente, dando início à fabricação de equipamentos, como por exemplo, o que usa a fonte de plasma com acoplamento indutivo (ICP OES).

O ICP OES é uma técnica de emissão que utiliza o plasma como fonte de excitação para análise de elementos traço e os principais compartimentos são: gerador de radiofrequência (RF), sistema de introdução de amostras, sistema óptico e sistema de detecção, **Figura 4**.

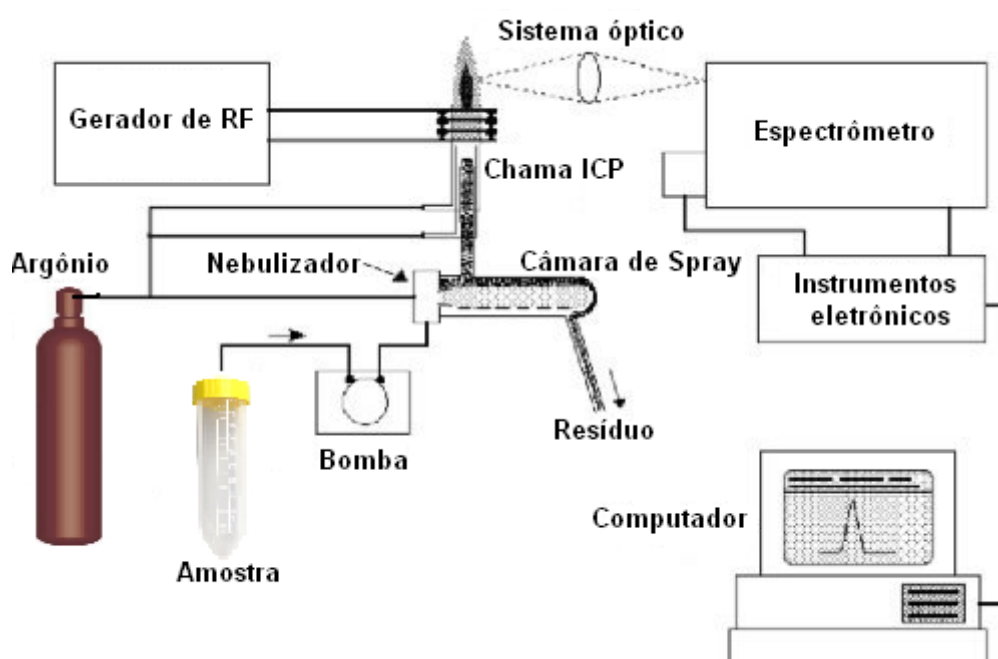


Figura 4. Esquema da instrumentação de um espectrômetro de emissão óptica. Adaptada ⁴³.

O plasma é um gás parcialmente ionizado, formado quando uma fonte de Tesla proporciona uma descarga elétrica na região de entrada de argônio do plasma e estes elétrons provocam as primeiras ionizações do argônio. Aumentando-se a energia na fonte de radiofrequência, os elétrons produzidos são acelerados pelo campo magnético, atingindo energia cinética elevada; esta energia é transferida para outros átomos através de colisões, produzindo mais íons do gás e elétrons. Na **Figura 5** é apresentado um esquema de uma fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP), que consiste em três tubos concêntricos de quartzo nos quais correntes de argônio fluem a uma vazão total entre 11 e 17 L.min⁻¹ para geração do plasma (comprido e semidifuso) e outras finalidades ^{42-44,45}. Na parte externa da

tocha, o argônio é introduzido tangencialmente às paredes do tubo com o objetivo de resfriar as paredes internas do tubo central e centralizar o plasma radialmente ^{42, 46}. Na seção intermediária é introduzido o gás auxiliar, com vazões entre 0,1 e 1,5 L.min⁻¹, que tem a função de evitar o processo de fusão da tocha. Na parte central da tocha o aerossol da amostra é transportado por arraste com o gás de nebulização, a uma vazão de aproximadamente 1,0 L.min⁻¹. Em torno da tocha encontra-se a bobina de indução ^{43,44}. A temperatura do plasma pode chegar a 10000K, garantindo que a maioria dos elementos presentes seja atomizada e/ou ionizada completamente ⁴⁷. A configuração do plasma pode ser axial ou radial. A geometria axial é mais sensível, sendo usada para se obter limites de detecção mais baixos, enquanto a radial fornece melhor estabilidade e precisão ^{42,48}.

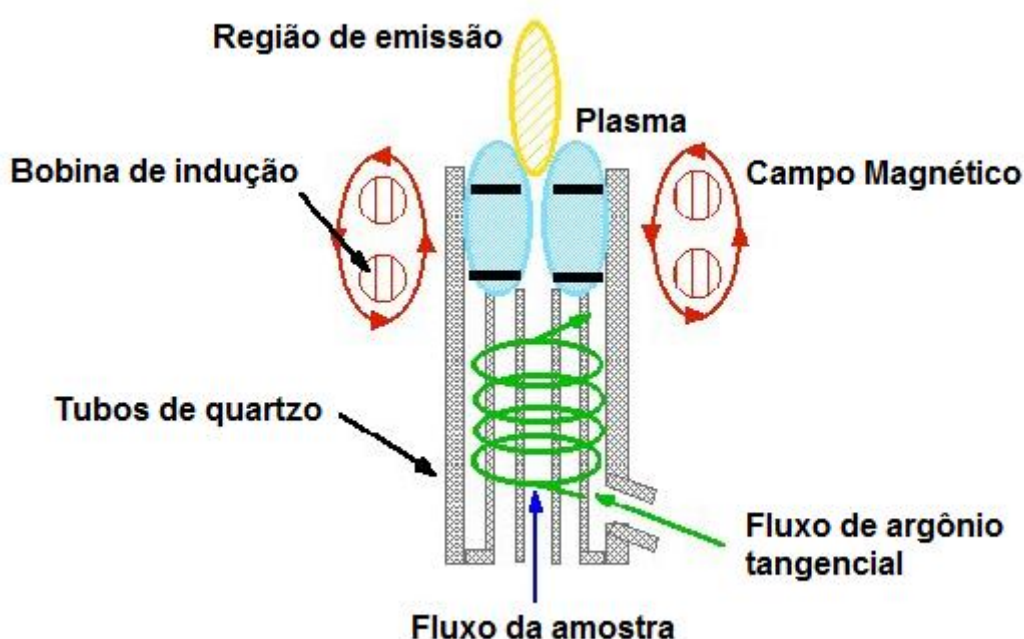


Figura 5. Esquema de uma tocha usada em ICP OES – Adaptada ^{43,50}

A etapa de introdução da amostra é uma das mais importantes na análise por ICP OES, pois determina a exatidão, a precisão e o limite de detecção (LD) das medidas, tendo em vista que deve ser transferida uma porção reprodutível e representativa da amostra para o plasma ^{43,44}. O sistema mais comum de introdução de amostras líquidas no plasma é formado por uma bomba peristáltica, o nebulizador e a câmara de nebulização. O nebulizador converte a amostra líquida em pequenos aerossóis e separa as gotas transportando apenas as mais finas até o plasma. A

câmara atua como um filtro, selecionando as gotas mais finas que são transportadas até o plasma, desprezando assim, as maiores que são descartadas através do dreno. As amostras são transportadas de forma contínua até o plasma por meio do gás de nebulização, através de um tubo central da tocha. Com essa introdução contínua da amostra no plasma, é produzida uma população em estado estacionário de átomos, moléculas e íons, **Figura 6**. O nebulizador mais utilizado é o Meinhard, formado por dois tubos concêntricos de quartzo, ⁴⁴ **Figura 7**.

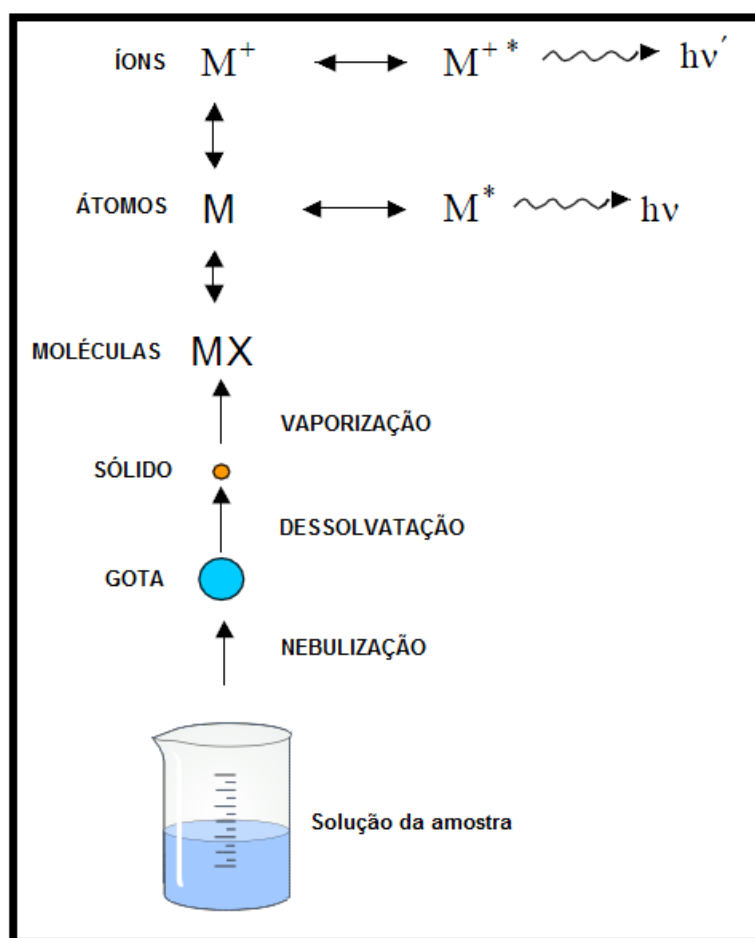


Figura 6. Processos que levam à produção de átomos, moléculas e íons em sistemas de nebulização em um plasma.

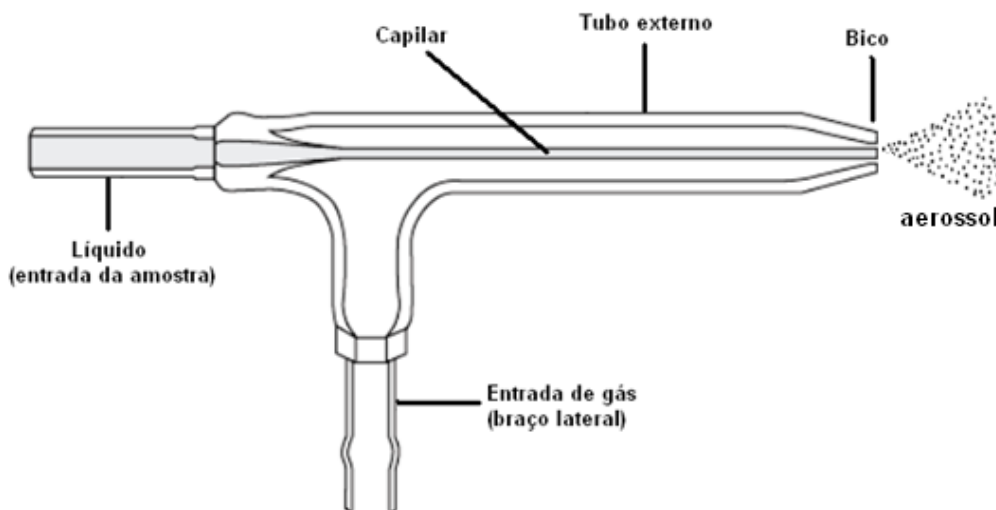


Figura 7. Nebulizador Meinhard – Adaptada ^{43,44}

As interferências em ICP OES podem ser espectrais e não espectrais. As interferências espectrais são uma das principais causas de erros nas medições por ICP OES, e estão diretamente relacionadas com o poder de resolução do monocromador do espectrômetro, tornando menores quanto melhor for a resolução do equipamento ⁴³. Podem ocorrer por sobreposição total ou parcial de linhas espectrais, como apresentado na **Figura 8**, para a sobreposição parcial entre as linhas de emissão do Al e Pb ^{43,50}, ou por radiação de fundo (“background” ou BG). Uma das alternativas para a correção ou eliminação das interferências espectrais é a seleção de uma linha alternativa do analito de interesse que não sofra interferência.

As interferências não espectrais são aquelas que afetam o sinal da amostra diferentemente dos padrões de calibração, sendo originadas por meio de mudanças nas propriedades físicas da solução da amostra (viscosidade, densidade e tensão superficial). Desta forma alteram: a forma de transferência da amostra para o plasma, a temperatura, ou o número de elétrons no plasma, aumentando ou diminuindo o sinal do analito por supressão, alterações das condições de nebulização e de excitação ⁴⁹. Sendo assim, podem ser classificadas como interferências de transporte de amostra, de supressão do sinal ou por ionização. O uso de padrão interno (PI), correção de matriz ou de calibração por adição de padrão podem ser alternativas para corrigir ou minimizar os efeitos das interferências não espectrais.

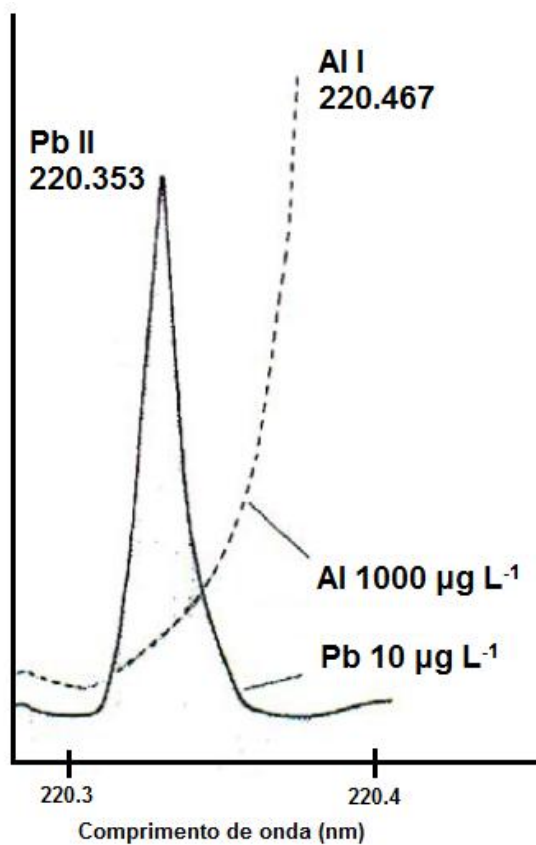


Figura 8. Exemplo de interferência espectral de sobreposição parcial da linha de emissão do Al com a linha do Pb - Adaptada ⁵⁰.

2. OBJETIVO

2.1. Geral

Avaliar a aplicabilidade da técnica de ICP OES para quantificação de Pb, Ba e Sb em amostras de resíduos de disparo de armas de fogo, utilizando revólver calibre .38 e pistolas calibres .380 e .40.

2.2. Específicos

2.2.1. CAPÍTULO 1: Otimização da técnica de ICP OES para matriz de GSR

- Otimizar os parâmetros instrumentais relacionados à determinação de Pb, Ba e Sb em GSR por ICP OES, utilizando desenho composto central.
- Determinar os parâmetros analíticos de mérito: sensibilidade, linearidade, LD, LQ e percentual de recuperação.

2.2.2. CAPÍTULO 2: Análise de GSR produzidos por revólver calibre .38

- Avaliar a melhor região de coleta de GSR nas mãos de um atirador (palma, dorso, pinça-palmar e pinça-dorsal);
- Avaliar a viabilidade do uso de coletores do tipo *swab* (embebido em EDTA 2% (m/v), embebido em água e seco) e do tipo fita (adesiva, dupla face, esparadrapo e *Scotch*®) para análise de GSR;
- Predizer a distância do atirador ao alvo (tecido de algodão) em função da concentração de GSR liberados de um revólver .38, adotando as seguintes metodologias:
 - ✓ Teste colorimétrico;
 - ✓ ICP OES utilizando *swab* seco como coletor;
 - ✓ ICP OES utilizando pré-tratamento do tecido por micro-ondas;

2.2.3. CAPÍTULO 3: Comparação dos GSR de revólver .38 e pistolas .380 e .40

- Quantificar os metais Pb, Ba e Sb na mão direita e mão esquerda de um atirador destro, em revólver . 38 e pistolas . 380 e .40.
- Predizer o número de disparos em revólver .38 e pistolas . 380 e .40, utilizando regressão linear múltipla.

3. PARTE EXPERIMENTAL GERAL

3.1. Materiais e Reagentes

A coleta de GSR foi realizada no Laboratório de Balística do Instituto de Criminalística da cidade de Vitória, no estado do Espírito Santo, Brasil. As amostras de GSR foram obtidas por meio de voluntários sem contato direto anterior com substâncias que contivessem os elementos preponderantes em resíduos de disparos (Pb, Ba e Sb), para evitar quaisquer contaminações no material a ser analisado ⁵¹. As armas utilizadas foram revólver Taurus[®].38 e pistolas Taurus[®] e Imbel[®] (.40 e .380, respectivamente). Outras especificações são detalhadas na **Tabela 4**.

Tabela 4. Especificações das armas usadas.

Arma	Marca	Modelo	Calibre	Cartucho
Revólver	Taurus	RT 85	.38	CBC .38 CHOG
Pistola	Imbel	GC MD1	.380	CBC .380 ETOG
Pistola	Taurus	PT 100 AFS	.40	CBC .40 ETPP

Foram usados ácido nítrico, HNO₃, tipo suprapuro (65%, Merck, Alemanha), água ultrapura (tipo 1+, com resistividade = 18.2 MΩ·cm) preparada por um sistema de osmose reversa (Purelab Ultra Mk2, Reino Unido), peróxido de hidrogênio, H₂O₂, (Cromoline Química Fina, Brasil) e ácido etilenodiamino tetra-acético, EDTA, (Sigma-Aldrich, EUA). O EDTA foi usado como agente complexante em *swabs* umedecidos. Todos os reagentes e solventes foram utilizados como recebidos. Uma solução estoque multielementar (1000 µg L⁻¹) dos padrões Pb, Ba e Sb (Sigma Aldrich, Suíça) foi preparada para a construção da curva de calibração (100, 200, 300 e 500 µg L⁻¹). Todas as soluções padrões foram acidificadas com HNO₃ 2% (v/v).

3.2. Instrumentação

Um ICP OES (Perkin Elmer, Modelo Optima 7000, EUA) foi usado para quantificação de Pb, Ba e Sb. Um nebulizador pneumático Meinhard e uma câmara de nebulização ciclônica com bomba peristáltica foram usados para introduzir as

amostras para o plasma. Para as análises foi utilizada a vista axial e as seguintes linhas espectrais: Pb 220,353 nm, Ba 233,527 nm, Sb 206,826 nm e Al 396,153nm.

Para as etapas de preparo e pré-tratamento das amostras, foram usados um banho ultrassônico (Unique, Modelo UltraCleaner 1450, Brasil) e um Micro-ondas (CEM, Modelo Xpress, EUA).

4. CAPÍTULO 1: OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA DOS PARÂMETROS INSTRUMENTAIS DE ICP OES PARA DETERMINAÇÃO DE Pb/Ba/Sb EM MATRIZ DE GSR

4.1. INTRODUÇÃO

A técnica de ICP OES representa uma boa alternativa na determinação dos metais de interesse (Pb/Ba/Sb) provenientes de amostras de resíduos de disparos de armas de fogo, como já discutido anteriormente. Por ser uma técnica analítica quantitativa, é necessário estabelecer as melhores condições de operação com o intuito de se obter uma análise confiável.

Em ICP OES, vários parâmetros instrumentais devem ser avaliados previamente: potência da radiofrequência (RF), configuração da tocha (axial ou radial), fluxo dos gases de plasma, nebulização e auxiliar (refrigerante), taxa de aspiração, entre outros ⁵².

A estatística se enquadra neste contexto como uma importante ferramenta, pois auxilia na resolução de problemas que envolvem ao mesmo tempo diversas variáveis, que são afetadas por um grande número de fatores, simultaneamente. Sendo assim, utilizando-se um planejamento de experimentos baseado em princípios estatísticos e associado ao conhecimento técnico-científico do pesquisador, o sistema é otimizado, utilizando um número mínimo de experimentos ⁵³. Isso significa entender o efeito dos fatores usando o planejamento fatorial que modela a relação entre X (fatores) e Y (respostas) a partir de uma metodologia de superfície de resposta ⁵⁴.

Neste contexto a otimização multivariada tem sido bastante utilizada para estabelecer as condições ótimas de operação de técnicas analíticas ^{55,56}, selecionando os melhores parâmetros de análise a partir da interação existente entre eles ⁵⁷. As principais vantagens do método multivariado quando comparado com o univariado são listados na **Tabela 5**. O método de planejamento a ser utilizado depende do objetivo proposto no experimento, sendo que a interação entre variáveis somente podem ser descobertas empregando métodos multivariados, uma vez que métodos univariados avaliam-se o efeito de uma variável por vez, mantendo-se todas as outras constantes.

Lyra *et al*⁵⁸ utilizou os dois métodos de planejamento (univariado e multivariado) em seu trabalho para determinação de fósforo em biodiesel pela técnica de espectrometria de absorção atômica por forno de grafite (GF AAS), onde as temperaturas de pirólise e atomização e massa do modificador químico foram obtidas pelo método multivariado e as demais etapas do programa de temperatura foram obtidas de forma univariada. Em análises por ICP OES a otimização multivariada tem sido bastante reportada. Chirinos *et al*⁵⁹ determinou alumínio, cobre, magnésio, cromo e ferro por ICP OES utilizando planejamento fatorial 2³ para os parâmetros de potência de RF, pressão de nebulização e taxa do gás auxiliar. Trevisan *et al*⁶⁰ utilizou planejamento experimental para avaliar as condições do plasma do ICP OES com relação as vistas axial e radial para duas amostras líquidas e as variáveis estudadas foram potência de RF e taxa do fluxo do gás de nebulização. Já Froes *et al*⁶¹ utiliza planejamento fatorial 2³ para avaliar também os parâmetros de potência de RF, taxa do fluxo do gás de nebulização e taxa de aspiração em ICP OES na identificação de metais em sucos de fruta.

Tabela 5. Comparação entre métodos univariados e multivariados.

Univariado	Multivariado
Informações pontuais;	Funcionam bem na presença de erro experimental, sendo mais confiável e sistemático;
Interações entre fatores não são observados: ótimo global nunca poderá ser encontrado;	Estima bem a interação entre fatores;
É necessário um grande número de experimentos;	Economia de dinheiro e tempo (realização de menor número de experimentos);

Em um planejamento experimental, o primeiro passo é determinar quais são os fatores (em geral, são as variáveis que o experimentador tem condições de controlar, podendo ser quantitativos ou qualitativos) e as respostas de interesse (variáveis que expressam o resultado de interesse e que podem sofrer ou não influencia dos fatores, podendo ser também quantitativos ou qualitativos)⁵³.

Neste trabalho três variáveis foram selecionadas e estudadas: potência de RF, fluxo do gás de nebulização e a taxa de aspiração. Esses parâmetros foram escolhidos por apresentarem grande relevância em análise por ICP OES, baseados em estudos anteriores de otimização ⁵⁹⁻⁶¹. Para a otimização destes fatores foi utilizado desenho composto central (CCD – *Central Composite Design*) ou planejamento em estrela para três fatores, **Figura 9**. Este planejamento é formado por três partes ⁵³, sendo indicado para experimentos longos.

1ª parte: Etapa fatorial ou cúbica, contendo um total de $n_{\text{fat}} = 2^3 = 8$ pontos de coordenadas $x_i = -1$ ou $x_i = +1$, para todos os $i = 1, 2, 3$;

2ª parte: Etapa axial ou em estrela, formada por $n_{\text{ax}} = 2 \times 3$ pontos com todas as coordenadas nulas exceto uma, que é igual a valor α (ou $-\alpha$). Neste caso, $\alpha = (\text{número de fatores})^{1/4} = 1,68$ (**Figura 9**).

3ª etapa: Um total de n_{centr} ensaios realizados no ponto central, onde $x_1 = x_2 = x_3 = 0$.

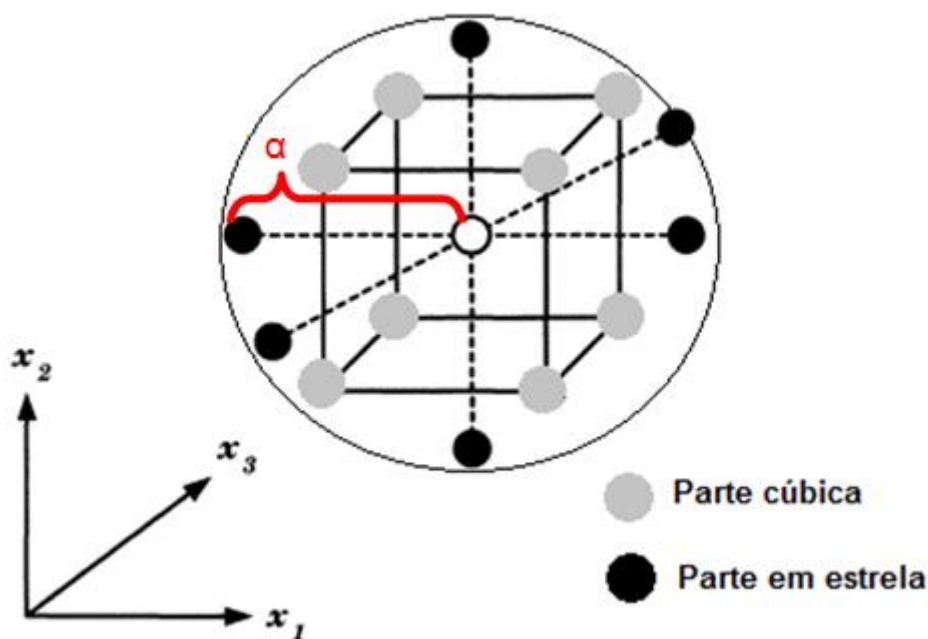


Figura 9. Desenho Composto Central para três fatores - Adaptada ⁵³.

O CCD é também chamado de planejamento esférico devido aos pontos cúbicos e axiais que ficam sobre uma superfície aproximada de uma esfera, justificando o valor de α ⁵³. Outro fator importante são as repetições que ocorrem no ponto central, sendo realizadas uma triplicata neste trabalho e tem a finalidade de

fornecer uma medida do erro puro e estabilizar a variância da resposta prevista ⁵³. O CCD é um planejamento adequado para determinar modelos lineares e quadráticos para representar os dados experimentais.

A metodologia da superfície de resposta após a realização do planejamento experimental tem sido aplicada com o intuito de determinar as respostas ótimas de operação da análise em estudo. Esta metodologia se divide em duas etapas, a modelagem e o deslocamento, sendo que a modelagem normalmente é feita ajustando-se modelos simples (lineares ou quadráticos) às respostas obtidas com os planejamentos fatoriais, e o deslocamento ocorre na região de inclinação máxima do modelo ⁵³. A parábola encontrada com a modelagem pode apresentar pontos de máximo ou de mínimo, e indicam as condições ótimas de trabalho. No caso da técnica de ICP OES, os valores críticos obtidos a partir da metodologia superfície de resposta indicam as melhores condições para a determinação da concentração do analito de interesse.

A confiabilidade do modelo obtido pelo CCD pode ser verificada utilizando a análise de variância conhecida como ANOVA (*Analysis of Variance*), que determina as componentes da variância dos dados experimentais. Assim são determinadas as quantidades de variância explicada e não explicada (resíduos) pelo modelo. Estas são usadas para testar a significância da regressão usando a distribuição F. A variância dos resíduos pode ser particionada em duas parcelas, uma devido ao erro puro (determinada pela variância da replica no ponto central) e uma devida as imperfeições no modelo chamada falta de ajuste. Um teste F pode ser feito com estas duas variâncias e seus números de graus de liberdade para determinar se o modelo tem falta de ajuste ou pode ser aceito para representar fielmente os dados experimentais.

Neste trabalho foi discutido o desenvolvimento de um método de otimização por ICP OES para determinação dos metais (Pb, Ba e Sb) em GSR, utilizando a otimização multivariada com CCD.

4.2. OBJETIVOS

4.2.1. Geral

Desenvolver um método analítico para análise de Pb, Ba e Sb em GSR.

4.2.2. Específicos

- Otimizar os parâmetros instrumentais relacionados à determinação de Pb, Ba e Sb em GSR por ICP OES, utilizando desenho composto central.
- Determinar os parâmetros analíticos de mérito: sensibilidade, LD, LQ, linearidade e percentual de recuperação.

4.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.3.1. Coleta e preparo das amostras

Os resíduos de GSR foram coletados de um único atirador, que efetuou três disparos em duplicata. Para esta etapa utilizou-se revólver calibre.38 da marca Taurus® modelo RT 85 e cartuchos íntegros da marca CBC 38SPL Chumbo Nu. Foi adotado como coletor *swabs* embebidos em uma solução de EDTA 2% (m/v), por meio da técnica de esfregaço^{11,12}. O tempo determinado para cada coleta realizada (contato do *swab* com a mão) foi de 1 minuto.

Os coletores contendo os GSR foram armazenados em tubos de polipropileno de 15 mL. A cada tubo foi adicionado 2 mL de uma solução de HNO₃ 10% (v/v) e depois as amostras foram diluídas a um volume final de 10mL. Então, as amostras foram submetidas a um banho ultrassônico por 20 min e 25 kHz e aquecidos em banho de água por 1 hora à 100°C. Finalmente, os *swabs* foram removidos dos tubos e a solução resultante analisada por ICP OES.

4.3.2. Otimização das condições operacionais

Os parâmetros otimizados para maximizar a sensibilidade do ICP OES foram potência de radiofrequência, fluxo do gás de nebulização e taxa de aspiração, aplicando CCD. Todos os experimentos foram realizados com amostras de GSR sendo a resposta analítica, as intensidades de emissão de cada metal. Um total de 17 ensaios ($2^3 + 2K + 3$, sendo K o número de variáveis estudadas, neste caso $2^3 + 2.3 + 3 = 17$) foi realizado, dentre os quais três foram repetições do ponto central para cálculo de erros padrões. Todo o processo de otimização por CCD foi executado utilizando o software *Statistica* 6.0 (Statsoft, Julsa, USA) e *Microsoft Excel* 2007 para o processamento dos dados obtidos.

4.3.3. Características de Desempenho

Após a otimização dos parâmetros operacionais da técnica ICP OES foram estabelecidas as características de desempenho do procedimento proposto. As curvas analíticas foram construídas pela diluição de padrões aquosos. Os parâmetros determinados foram linearidade, LD, LQ, e exatidão, calculada como o percentual de recuperação.

4.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.4.1. Otimização dos parâmetros operacionais

Uma otimização multivariada foi feita com o objetivo de avaliar as melhores condições de trabalho das três variáveis em estudo: potência de RF (Pot), fluxo do gás de nebulização (Neb) e taxa de aspiração (Asp), para determinação de Pb, Ba e Sb em GSR por ICP OES. Para determinar devidamente o erro experimental, os 17 experimentos foram realizados de forma aleatória e as respostas obtidas foram os sinais de emissão de todos os analitos (Pb/Ba/Sb). No modelo gerado os sinais não estão codificados. Estas variáveis foram estudadas em cinco níveis no CCD (**Tabela 6**). A matriz para otimização das três variáveis é apresentada na **Tabela 7**

Tabela 6. Níveis com os respectivos valores reais dos parâmetros do estudo de otimização multivariada.

Fatores	Níveis				
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
Potência (W)	1132	1200	1300	1400	1468
Fluxo gás de nebulização (L.min ⁻¹)	0,67	0,80	1	1,2	1,34
Taxa de aspiração (L.min ⁻¹)	0,46	0,60	0,80	1	1,14

Tabela 7. Matriz do CCD para três variáveis.

Ensaio	Pot	Neb	Asp	Resposta (intensidade codificada)			
				Pb	Ba	Sb	
1	-1	-1	-1	20548,89	49094,91	156,24	Planejamento Fatorial
2	+1	-1	-1	24825,92	58769,57	152,13	
3	-1	+1	-1	2962,50	-1323,49	5,23	
4	+1	+1	-1	4878,83	-611,24	-22,74	
5	-1	-1	+1	15947,23	42885,45	220,98	
6	+1	-1	+1	24401,69	55344,53	109,54	
7	-1	+1	+1	3155,47	-1157,92	-4,70	
8	+1	+1	+1	3954,19	-1154,44	-2,64	
9	-1,68	0	0	7963,11	5048,66	38,36	Pontos Axiais
10	1,68	0	0	12276,87	13829,56	34,25	
11	0	-1,68	0	18928,41	55513,65	270,89	
12	0	+1,68	0	1845,94	-1254,33	-28,84	
13	0	0	-1,68	10415,83	9967,22	54,27	
14	0	0	+1,68	10350,62	10102,90	39,67	
15	0	0	0	10506,98	9425,59	39,53	
16	0	0	0	8681,89	9585,19	71,41	Repetições Ponto Central
17	0	0	0	10462,39	9314,78	52,48	

Para descrever o modelo quadrático em estudo foi utilizado o polinômio a seguir com três variáveis x_1 (Pot), x_2 (Neb) e x_3 (Asp):

$\gamma = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3$, onde b_0 é o valor da média dos pontos centrais e b_1 até b_{23} são os coeficientes do modelo a serem determinados.

Os coeficientes da equação do modelo foram obtidos através da equação:

$b = (X^tX)^{-1}X^tY$, onde X é a matriz de contraste ou planejamento, X^t é sua transposta e a matriz Y as respostas (intensidades). O vetor b contém os coeficientes do modelo. As equações 1, 2 e 3 representam o modelo para os três metais, com seus

respectivos coeficientes de correlação (R^2):

$$\hat{y}_{Pb} = 9737,58 + 1662,17(Pot) - 7285,37(Neb) - 429,58(Asp) + 585,98(Pot)^2 + 680,46(Neb)^2 + 679,06(Asp)^2 - 1252,05(Pot*Neb) + 382,48(Pot*Asp) + 536,78(Neb*Asp) \quad (1)$$

$$R^2_{Pb} = 0,9168$$

$$\hat{y}_{Ba} = 8839,33 + 2754,30(Pot) - 22391,25(Neb) - 716,33(Asp) + 2070,13(Pot)^2 + 8325,63(Neb)^2 + 2280,86(Asp)^2 - 2677,25(Pot*Neb) + 259,45(Pot*Asp) + 1157,11(Neb*Asp) \quad (2)$$

$$R^2_{Ba} = 0,9314$$

$$\hat{y}_{Sb} = 53,96 - 10,86(Pot) - 85,51(Neb) - 0,57(Asp) - 4,69(Pot)^2 + 25,27(Neb)^2 - 0,91(Asp)^2 + 11,20(Pot*Neb) - 9,66(Pot*Asp) - 1,49(Neb*Asp) \quad (3)$$

$$R^2_{Sb} = 0,9630$$

Para a validação da qualidade do ajuste do modelo desenvolvido para a otimização das variáveis foi aplicado a ANOVA ⁶² (**Tabela 8**). Os valores de soma quadrática da regressão (SQR) e média quadrática da regressão (MQR) são obtidos por meio das equações 4 e 5, respectivamente:

$$SQR = SQ_T - (SQ_{LOF} + SQ_{PE}) \quad (4)$$

$$MQR = SQR/\text{grau de liberdade} \quad (5)$$

Onde SQ_T = soma quadrática total, SQ_{LOF} = soma da falta de ajuste e SQ_{PE} = soma do erro puro.

Tabela 8. ANOVA e Validação do modelo.

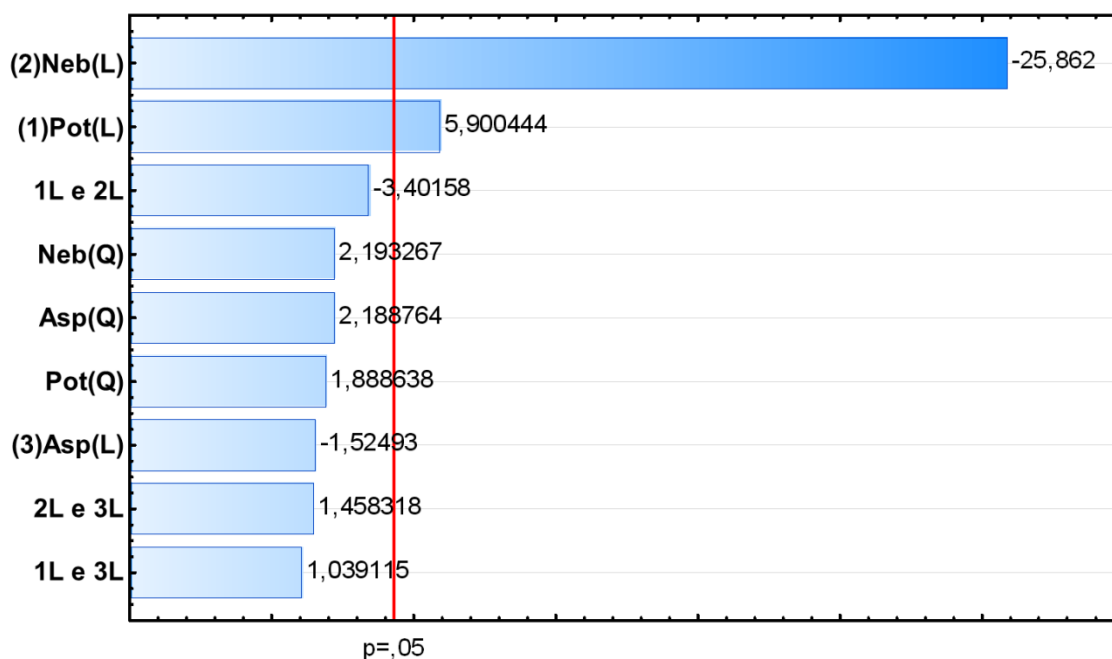
Pb			
Fonte de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Número de graus de liberdade	Média Quadrática (MQ)
Regressão (R)	790229032	9	87803225,78
Resíduo	72083337	7	15066986
Falta de ajuste	69915606	5	13983121
Erro puro	2167731	2	1083865
Total	862312369	16	-
Ba			
Regressão	7809973043	9	867774782,60
Resíduo	578687957,20	7	115748678,60
Falta de ajuste	$5,79 \cdot 10^8$	5	115730200
Erro puro	36957,22	2	18478,61
Total	$8,39 \cdot 10^9$	16	-
Sb			
Regressão	112685,60	9	12520,62
Resíduo	4323,50	7	1018,92
Falta de ajuste	3809,50	5	761,90
Erro puro	514,00	2	257,02
Total	117009,10	16	-

A análise de variância Teste F (ANOVA) é apresentada na **Tabela 9**. Examinando os valores do teste F para falta de ajuste pode-se verificar que os modelos para Pb e Sb não sofrem de falta de ajuste porque seus valores de $F_{\text{calculado}}$ são menores do que o valor crítico de 19,3 no nível de 95% de confiança. Além disso, suas regressões também são significativas neste nível porque seus valores de $F_{\text{calculado}}$ são maiores do que o valor de $F_{\text{crítico}}$ (3,22). O modelo de Ba sofre de falta de ajuste, no entanto, apresenta um ótimo valor para o R^2 do seu modelo e um $F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$. Contudo, para o Ba não seria válido fazer um teste de significância da regressão. Através dos resultados apresentados no diagrama de Pareto para os elementos Pb e Sb, (**Figura 10a-b**), foi possível identificar quais os fatores, bem

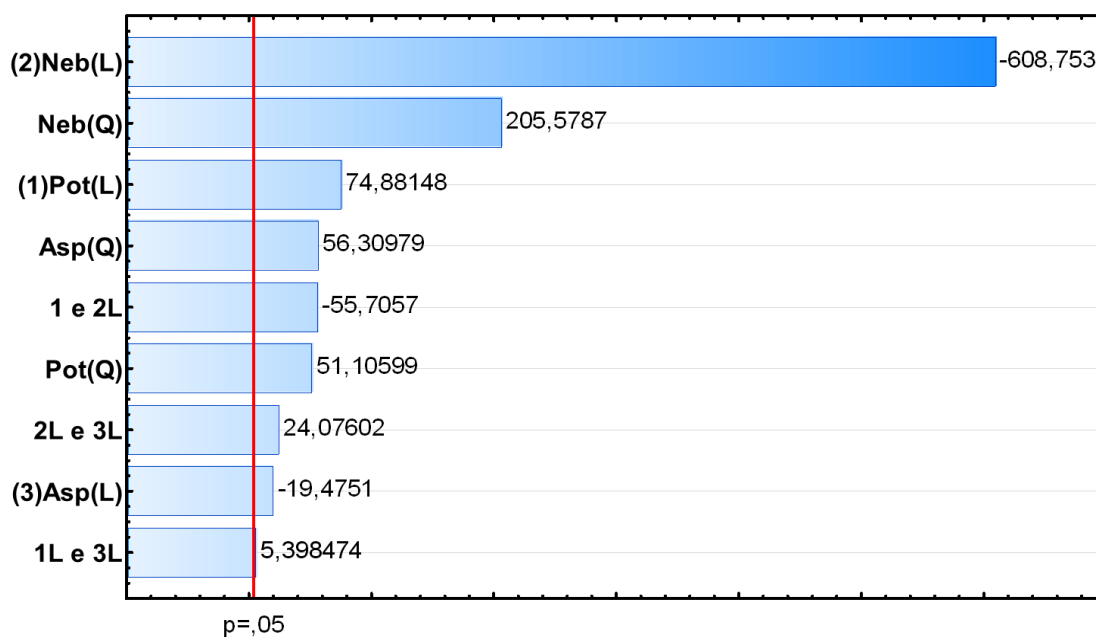
como as suas interações, são estatisticamente significativos com $p < 0,05$. Os diagramas mostraram que a potência de RF e o fluxo de nebulização foram os principais parâmetros significativos. Já a taxa de aspiração não foi significativa para Pb e Sb. Isso pode ser explicado devido ao fato das amostras de GSR serem solúveis em meio aquoso, não interferindo assim, no processo de excitação e atomização dos analitos. Os termos significativos no nível de 95% de confiança são marcados em vermelho nas equações 1 e 3.

Tabela 9. Valores da análise de variância Teste F (ANOVA).

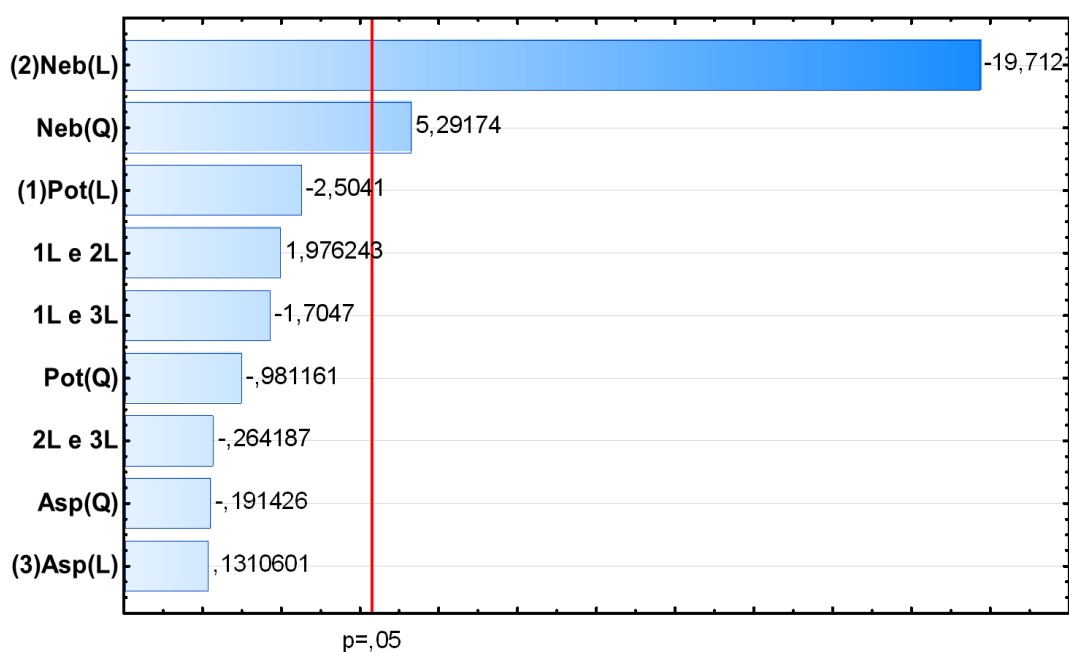
Variável	F- tabelado	F-calculado
Teste da significância da regressão		
Pb	$F(10,6) = 3,22$	7,24
Ba	$F(10,6) = 3,22$	9,60
Sb	$F(10,6) = 3,22$	500110,90
Teste de falta de ajuste		
Pb	$F(5,2) = 19,30$	12,90
Ba	$F(5,2) = 19,30$	6262,90
Sb	$F(5,2) = 19,30$	3,00



(a)



(b)



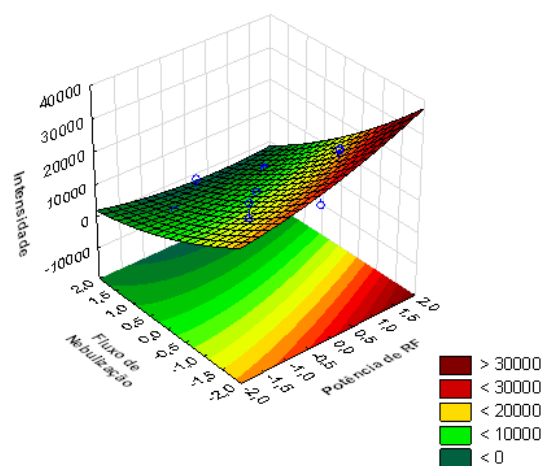
(c)

Figura 10. Diagrama de Pareto onde são apresentados fatores significativos para: (a) Pb, (b) Ba e (c) Sb. (L) = comportamento linear (Q) = comportamento quadrático

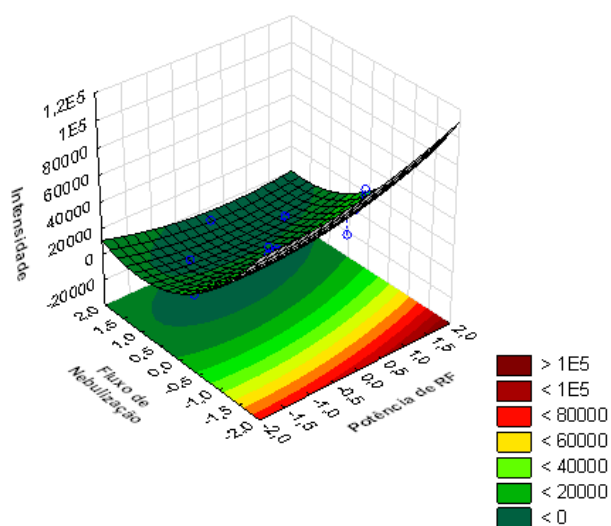
Para a determinação dos valores ótimos, foi utilizada a análise de superfície de resposta. Os gráficos de superfície de resposta apresentados na **Figura 11a-c** mostram os valores críticos para: fluxo do gás de nebulização (eixo y) e potência

(eixo x). Através dos gráficos é possível verificar a influência entre as variáveis analisadas, sendo a parte vermelha a região onde está localizado o ponto crítico. Para as três superfícies analisadas a taxa de aspiração é zero, corroborando com os resultados discutidos anteriormente. Portanto, a partir dos resultados para Pb, Ba e Sb, pode-se estabelecer que:

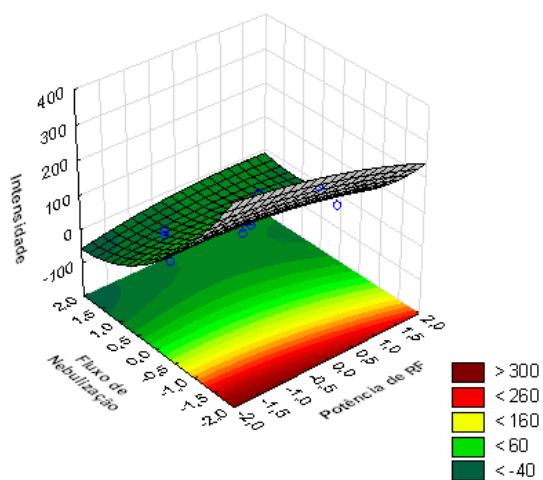
- A intensidade do Pb não depende da taxa de aspiração. Os únicos coeficientes significativos no nível de 95% são os lineares de potência e fluxo de nebulização. A **Figura 11a** contém um gráfico da superfície de resposta para Pb, no qual sua intensidade é grafada como função de potência de RF e fluxo de nebulização. Nota-se que a superfície se aproxima de um plano inclinado e seu máximo acontece para valores de potência altos e fluxo de nebulização baixos. Isto é consistente com o sinal positivo do termo linear da potência e sinal negativo do fluxo de nebulização.
- A intensidade do Ba não pôde ser adequadamente representado pelo modelo linear ou quadrático. A sua superfície de resposta (**Figura 11b**) apresenta sinais dos termos lineares de potência e fluxo de nebulização iguais aos do Pb (equações 1 e 2). Isso é uma indicação de que os valores destes dois fatores que otimizam as intensidades de Pb e Ba não são muito diferentes.
- A intensidade do Sb tem dependência significativa somente para o fluxo de nebulização, e assim, os fatores de potência e taxa de aspiração não são importantes na otimização do seu sinal. A superfície do Sb está apresentada na **Figura 11c**, em que além de apresentar um gradiente negativo para o fluxo de nebulização, também mostra uma curvatura positiva para este fator. Desta forma, como para Pb valores baixos de nebulização são importantes para maximizar o sinal de Sb.



(a)



(b)



(c)

Figura 11. Gráficos de superfície de resposta para (a)Pb;(b) Ba; e (c) Sb.

Os valores dos pontos críticos foram obtidos a partir da equação 6 (ver **Tabela 10**), utilizando os valores codificados para cada parâmetro.

$$X_i = (Z_i - \bar{Z}) \Delta Z / 2 \quad (6),$$

onde X_i = valor codificado, Z_i = valor crítico real, \bar{Z} = média dos valores dos níveis +1 e -1 e ΔZ = variação entre os valores dos níveis +1 e -1.

Tabela 10. Valores críticos encontrados para otimização de Pb, Ba e Sb. Entre parênteses estão os valores codificados utilizados para os cálculos.

Elementos	Valores Críticos		
	Potência (W)	Fluxo do gás de nebulização (L.min ⁻¹)	Taxa de aspiração (L.min ⁻¹)
Pb	1195 (1,059)	0,85 (-0,758)	1,20 (1,976)
Ba	1250 (-0,516)	1,30 (1,852)	1,10 (1,523)
Sb	1325 (0,254)	1,30 (1,40)	0,75 (-0,213)

Visando estabelecer uma condição de compromisso para determinação simultânea dos três elementos e, considerando que a sensibilidade para determinação de antimônio por ICP OES é menor que para os demais elementos, os parâmetros potência, fluxo do gás de nebulização e taxa de aspiração estipulados foram, respectivamente: **1300 W**; **1,2 L min⁻¹**; e **1,0 mL min⁻¹**, e estes valores foram utilizados nos próximos capítulos (2 e 3) para a análise das amostras por ICP OES.

4.4.2. Determinação dos parâmetros analíticos de mérito

Após a determinação das condições ótimas de operação, foram preparadas curvas de calibração com cinco pontos para as seguintes concentrações: 0, 100, 300, 500 e 1000 µg L⁻¹, para Pb, Ba e Sb. Com o objetivo de verificar a presença de possíveis interferências de matriz o uso de padrão interno (PI) foi avaliado. Os PI testados foram ítrio (Y), gálio (Ga) e escândio (Sc).

A partir das curvas de calibração obtidas foram estabelecidas as características de desempenho para o método proposto: linearidade, LD, LQ, e

percentual de recuperação, para Pb, Ba e Sb (**Tabela 11**), com e sem a adição de PI. O LD e LQ são parâmetros relacionados à sensibilidade do método, sendo que quanto menor o LD e LQ, maior será a sensibilidade. O LD foi calculado como 3 vezes o desvio padrão (s) de 10 leituras do branco da amostra, dividido pela inclinação da curva de calibração (a), ou seja, $3s/a$; já o LQ foi calculado como 10 vezes o desvio padrão (s) de 10 leituras do branco da amostra, dividido pela inclinação da curva de calibração (a), ou seja, $10s/a$, ambos definidos pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*). A tendência da linearidade foi avaliada pelo coeficiente de correlação da curva (R^2). O percentual de recuperação foi avaliado com o intuito de verificar a exatidão do procedimento proposto, onde a condição recomendável é um intervalo de 80 a 120 % ⁶³. Neste estudo, as recuperações variaram entre 92 % a 120 % sem a utilização de PI, indicando uma boa exatidão. Assim, os resultados obtidos indicaram que não há necessidade do uso de PI, considerando a ótima tendência a linearidade e a boa recuperação para os testes feitos sem PI.

Tabela 11. Parâmetros de mérito para Pb, Ba e Sb em GSR.

Elemento	PI	Características de desempenho			
		Linearidade	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recup %
Pb	-	0,9999	1,49	4,97	119,69
	Y	0,9966	3,25	10,83	227,60
	Ga	0,9989	7,44	24,82	213,11
	Sc	0,9999	8,23	27,44	157,53
Ba	-	0,9999	0,15	0,50	96,73
	Y	0,9974	0,80	2,66	124,70
	Ga	0,9948	0,69	2,30	121,74
	Sc	0,9998	0,66	2,20	137,57
Sb	-	0,9999	4,79	15,97	92,97
	Y	0,9973	9,81	32,70	83,86
	Ga	0,9988	5,33	17,77	113,36
	Sc	0,9997	5,54	18,46	120,06

4.5. CONCLUSÃO

A otimização multivariada com desenho composto central mostrou-se eficiente para determinação das melhores condições de operação da técnica de ICP OES na análise de Pb, Ba e Sb em amostras de GSR. Uma boa correlação linear dos coeficientes encontrados para os modelos desenvolvidos foi observada ($R^2_{Pb}=0,9235$; $R^2_{Ba}=0,9412$; e $R^2_{Sb}=0,9999$). Além disso, os modelos mostraram um valor de $F_{calculado}$ (7,24 para Pb; 9,60 para Ba e 500110,9 para Sb) maior que o $F_{tabelado}(3,22)$, confirmando que o modelo está adequado. Assim, foram determinados os seguintes valores para potência de RF, fluxo do gás de nebulização e taxa de aspiração como condições de compromisso: 1300 W; 1,2 L min⁻¹; e 1,0 mL min⁻¹, respectivamente. Os valores de limites de detecção e quantificação encontrados foram de 1,49 e 4,97 µg L⁻¹ para Pb; 0,15 e 0,50 µg L⁻¹ para Ba; e 4,79 e 15,97 µg L⁻¹ para Sb, respectivamente. A análise dos parâmetros de mérito (sensibilidade, linearidade, limite de detecção, limite de quantificação e percentual de recuperação) mostrou que o procedimento proposto pela otimização é satisfatório e não necessita de adição de padrão interno nas análises, pois apresenta boa sensibilidade e exatidão.

5. CAPÍTULO 2: ANÁLISE DE GSR PRODUZIDOS POR REVÓLVER CALIBRE .38

5.1. INTRODUÇÃO

Em 1836 o norte-americano Samuel Colt ao observar o funcionamento do eixo tracionador de um navio em que servia como marinheiro teve a ideia de anexar à arma de fogo um tambor que, depois de efetuado um disparo, giraria e recarregaria a arma, deixando-a pronta para um novo tiro, o que deu origem ao revólver. A criação foi patenteada, e na época um slogan chamava a atenção para o novo invento: “Abraham Lincoln tornou todos os homens livres, mas Samuel Colt os tornou iguais”⁶⁴.

Em 1902 Colt desenvolveu o revólver calibre .38 Long Colt, mas que não mostrou um bom poder incapacitante (poder de parada) durante a guerra das Filipinas. Foi então que outra fábrica de armamentos, a Smith & Wesson, desenvolveu o .38 Special (.38 SPL), que passou a ser a principal arma de fogo utilizada pelas forças policiais norte-americanas entre 1920 e 1980, sendo substituídas, como está ocorrendo no Brasil atualmente, pelo calibre .40 S&W ⁶⁴.

Os primeiros projéteis desenvolvidos para armas de fogo eram esferas de chumbo, normalmente fundidas pelo próprio dono da arma. Os projéteis sempre foram produzidos em chumbo por ser um metal de baixo ponto de fusão (327,5°C) e, portanto facilmente derretido e depois moldado em diferentes formas. A utilização de ligas de chumbo associado a algum outro material também são utilizadas, como o antimônio e o estanho, sendo que quanto maior a porcentagem de antimônio presente, maior será a dureza do projétil, mas isso depende da finalidade a que se destinavam os mesmos. Os projéteis de chumbo são baratos e fáceis de produzir, mas apresentam problemas com a velocidade, pois quando impelidos com muita rapidez, têm tendência de causarem chumbamento no cano, ou seja, deixam muitos resíduos incrustados nas raiais⁶⁵. No entanto são os projéteis que continuam sendo os mais utilizados em revólveres e mesmo em algumas carabinas, principalmente no calibre .38 SPL. Os principais modelos de projéteis são apresentados na **Figura 12**. O projétil disparado pelo revólver .38 SPL tem diâmetro de .357 (ou 0,357) polegada

e na **Tabela 12** são apresentadas algumas especificações desta arma. Já na **Figura 13** é apresentado um esquema de um revólver e as principais partes que o compõe.



Figura 12. Modelos de projéteis de chumbo – Adaptada ⁶⁵

Tabela 12. Especificações do revólver .38 SPL.

Número de tiros	5-8
Peso	1,015 Kg
Comprimento do cano	10,1 cm
Comprimento total	23,7 cm
Velocidade do projétil	≈ 700 Km/h
Alcance total	≈ 375 metros
Alcance útil	100 metros
Preço	≈ R\$ 600,00



Figura 13. Principais partes que compõe um revólver .38 – Adaptada ⁶⁵

Os revólveres são armas simples e populares, o que justifica o grande número de apreensões no Brasil. O Sistema Nacional de Armas aponta a existência de 5 milhões de armas registradas em todo o país, mas a Polícia Federal estima que outras 3 milhões de armas ilegais estejam em circulação ⁶⁶. No estado do Espírito Santo, por exemplo, é apreendido cerca de 140 revólveres. 38 por mês.

Dentro deste contexto, o desenvolvimento de novas metodologias de identificação de GSR que possam auxiliar a polícia são importantes e necessárias, como já discutido no item 1.

Testes físicos e químicos são realizados após a ocorrência de um disparo para tentar elucidar um crime, que em conjunto com outros fatores (provas), ajudaram a solucionar o problema. Na literatura diversos trabalhos vêm sendo reportados nesta área de criminalística com o intuito de gerar novas metodologias de identificação e coleta de GSR, principalmente em revólveres. Berendes *et al* ²⁹ utilizou a técnica de FRX e teste colorimétrico com rodizonato de sódio para identificação de novos padrões de GSR em tecidos ou outras superfícies. Lopes-Lopes *et al* ^{67,68} em seu trabalho estudou o efeito de memória do GSR em armas de fogo e a identificação de diferentes tipos de munições por Espectroscopia Raman. Estudos na área de identificação da melhor região de coleta da mão de um atirador utilizando a técnica de ICP-MS também são relatados ¹². Na literatura também é abordado o uso de fita adesiva ^{13,69}, *swabs* e *stubs*⁷⁰ como coletores de GSR utilizando a técnica de FRX. Outro estudo interessante realizado por Koons e colaboradores ³¹, foi a análise da mistura iniciadora de GSR utilizando *swab* como coletor como o objetivo de encontrar Pb, Ba e Sb utilizando diferentes técnicas espectrométricas (AAS, FAAS e ICP OES).

Análises na predição da distância do atirador ao alvo também são realizadas em uma investigação criminal. Estudos têm mostrado que após a realização de um disparo, resíduos da queima da pólvora e espoleta (mistura iniciadora), além de micropartículas dos projéteis, são lançados contra anteparos, dando origem a três zonas de identificação,¹ **Figura 14**, em que a partir da zona de esfumaçamento (em torno de 15 cm de distância do atirador ao alvo), há depósitos somente de partículas de pólvora e não mais de GSR.

Deste modo, as pesquisas na área da balística forense junto com as informações coletadas ao longo de uma investigação criminal auxiliam na descoberta da dinâmica do evento criminoso ¹, e até mesmo na identificação do

autor do disparo. Resumindo, é de suma importância estudos específicos para esta área, principalmente envolvendo armas de grande número de apreensões, como o revólver .38.

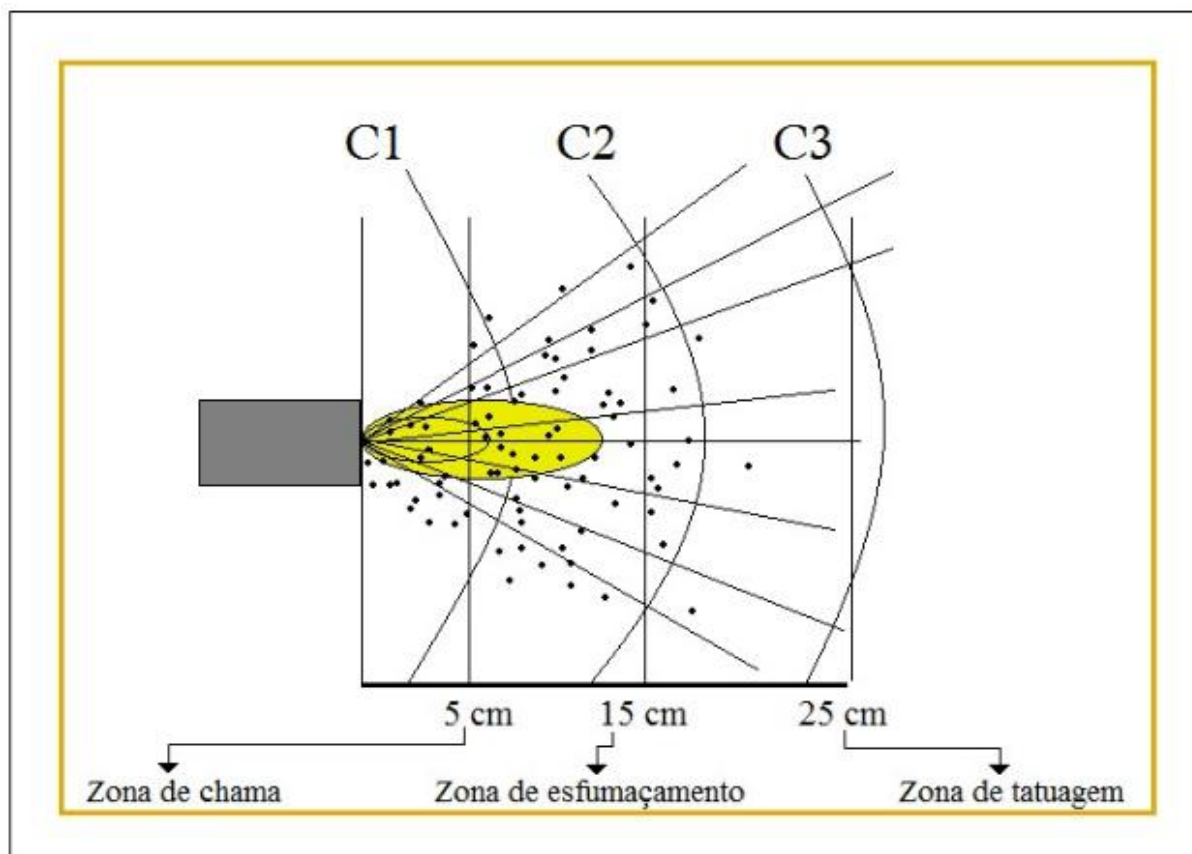


Figura 14. Zonas de deposição de resíduos de disparos de armas de fogo em diferentes distâncias - Adaptada ¹.

5.2. OBJETIVOS

5.2.1. Geral

Determinar as melhores condições de coleta de GSR produzidos por um revólver calibre .38.

5.2.2. Específicos

- Avaliar a melhor região de coleta de GSR nas mãos de um atirador (palma, dorso, pinça-palmar e pinça-dorsal);
- Avaliar viabilidade de coletores do tipo *swab* (embebido em EDTA 2% (m/v), embebido em água e seco) e do tipo fita (adesiva, dupla face, esparadrapo e *Scotch*®) para análise de GSR;
- Predizer a distância do atirador ao alvo (tecido de algodão) em função da concentração de GSR liberados de um revólver .38, adotando as seguintes metodologias:
 - ✓ Teste colorimétrico;
 - ✓ ICP OES utilizando *swab* seco como coletor;
 - ✓ ICP OES utilizando pré-tratamento do tecido por micro-ondas;

5.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.3.1. Materiais e reagentes

A arma usada neste capítulo foi um revólver calibre.38 da marca Taurus® e cartuchos íntegros da marca CBC 38SPL Chumbo Nu. Os reagentes e instrumentação utilizados estão descritos no item 3.1 e 3.2, respectivamente.

5.3.2. Avaliação da melhor região de coleta de GSR nas mãos de um atirador

Para avaliar a melhor região de coleta de GSR das mãos do atirador, foram estudadas quatro regiões diferentes: palma, dorso, pinça-palmar e pinça-dorsal, conforme apresentado na **Figura 15**.

Os resíduos de GSR foram obtidos por meio de seis voluntários (três homens e três mulheres) que efetuaram 1, 3 e 5 disparos em triplicata para as quatro regiões da mão analisada. O efeito da lavagem da mão do atirador para verificar a detecção de GSR também foi avaliado. *Swabs* embebidos em uma solução de EDTA 2% (m/v) foram usados como coletor. O tempo delimitado para cada coleta realizada (contato do *swab* na região da mão) foi de 1 minuto. As armas utilizadas foram limpas antes de cada teste de tiro, para não haver possibilidade de prévia contaminação. O critério adotado para a escolha dos voluntários foi de pessoas que não tinham contato direto com substâncias que poderiam apresentar os elementos preponderantes (Pb, Ba e Sb), evitando assim, contaminações prévias no material a ser analisado ⁴⁹.

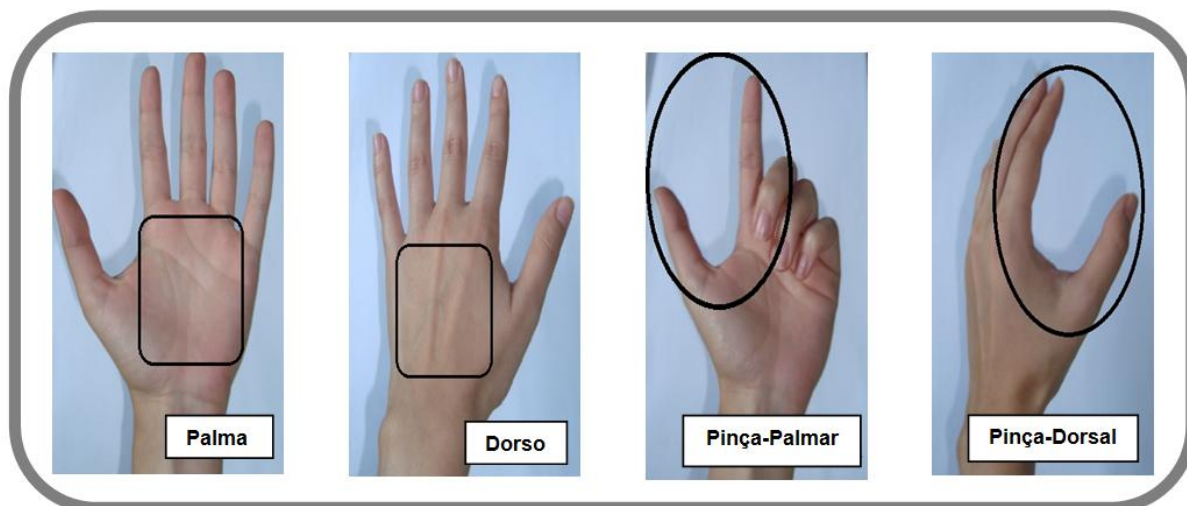


Figura 15. Imagem das regiões de coleta de GSR das mãos do atirador: palma, dorso, pinça-palmar e pinça-dorsal.

As amostras de GSR foram coletadas seguindo a ordem: **i)** antes do disparo (branco); **ii)** 1disparo; **iii)** lavagem da mão; **iv)** 3 disparos; **v)** lavagem da mão; **vi)** 5 disparos e **vii)** lavagem da mão. Para a etapa de lavagem da mão, um procedimento similar foi realizado em todos os casos: o atirador lavava as mãos com sabão de coco, depois vinagre e para finalizar água deionizada. Os coletores contendo os GSR foram armazenados em tubos de polipropileno de 15 mL. Depois da coleta, em cada tubo foi adicionado um volume de 2 mL de uma solução de HNO_3 10% (v/v). Em seguida, as amostras foram diluídas até um volume final de 10 mL. As amostras então foram submetidas à extração utilizando banho ultrassônico por 20 min a 25 kHz e posteriormente aquecidas por 1 hora a 100°C em banho de água e resfriadas a temperatura ambiente. Finalmente, os *swabs* foram removidos dos tubos e a solução resultante analisada por ICP OES.

5.3.3. Avaliando o melhor coletor

Após a determinação da melhor região de coleta da mão (pinça-palmar e pinça-dorsal), foi feito um estudo para determinar o melhor coletor. Sete diferentes métodos de coleta de GSR foram estudados: usando *swabs* (seco, embebidos em uma solução de EDTA (2% m/v) e embebidos em água) e usando coletores do tipo fita (adesiva, dupla face, esparadrapo e *Scotch*®). A sequencia de tiro e coleta de GSR é similar ao descrito na etapa anterior; no entanto somente um único voluntário

foi utilizado.

A preparação dos *swabs* (seco, embebidos em uma solução de EDTA (2% m/v) e embebidos em água) contendo GSR seguiu o mesmo procedimento de extração descrito na etapa anterior.

Para os coletores do tipo fita, duas espátulas de madeira foram afixadas firmemente nas extremidades das fitas utilizadas (adesiva, dupla face, esparadrapo e *Scotch*®), delimitando uma área de coleta de 3,0 cm² (1,5 cm x 2 cm), como mostrado na **Figura 16**. Em cada fita foi utilizado somente o lado onde havia cola, sendo que na fita dupla face escolheu-se um dos lados e o outro permaneceu coberto.

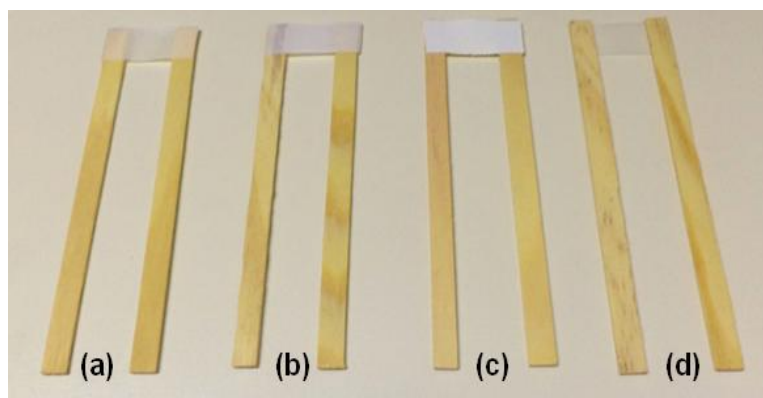


Figura 16. Coletores do tipo fita: (a) adesiva, (b) dupla face, (c) esparadrapo e (d) *Scotch*®.

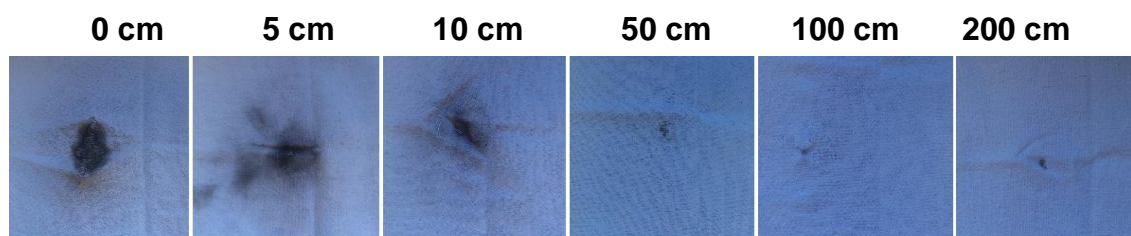
Para a análise dos coletores de fita por ICP OES, foi necessário fazer um preparo dos coletores contendo GSR. A etapa de extração de GSR das fitas foi realizada utilizando micro-ondas como previamente reportado ⁷¹. As fitas contendo os resíduos de tiro foram retiradas do suporte de madeira e colocadas nos tubos de *Teflon* do micro-ondas. Em cada tubo foram adicionados 5 mL de HNO₃ concentrado, 3 mL de H₂O₂ 30% (m/m) e 2 mL de água ultrapura. Em seguida, as amostras foram submetidas à pré-tratamento no micro-ondas e as principais condições experimentais são descritas na **Tabela 13**. Finalmente, os extratos foram transferidos para tubos de polipropileno, avolumados para 10 mL com água ultrapura e analisadas por ICP OES.

Tabela 13. Programa de aquecimento para pré-tratamento das fitas.

Fita	Parâmetros	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3
Fita adesiva e	Temperatura (°C)	200	200	Resfriamento
Fita <i>Scotch</i> ®	Potência (W)	700	1000	
	Tempo (min)	12	6	
Fita dupla	Temperatura (°C)	220	250	Resfriamento
face e	Potência (W)	700	1000	
Esparadrapo	Tempo (min)	12	20	

5.3.4. Detecção de GSR em função da distância do atirador

Para avaliar a sensibilidade da técnica de ICP OES e do teste colorimétrico em função da distância do atirador, foi utilizado um revólver .38. Os testes de tiro para coleta de GSR foram realizados sobre a superfície de um alvo (tecido de algodão branco) de 225 cm². Um único disparo foi realizado para cada distância do atirador ao alvo, que variou na seguinte ordem: 0, 5, 10, 50, 100 e 200 cm (ver **Figura 17**). Depois do teste, uma área de 64 cm² ao redor do disparo foi removida e analisada por teste colorimétrico usando o reagente rodizonato de sódio e ICP OES. Para a análise por ICP OES, duas metodologias foram exploradas: o uso de *swabs* seco como coletores e digestão usando micro-ondas. Depois de cada disparo, o local onde o tecido foi fixado era limpo e o alvo foi substituído por um novo para evitar contaminações acumulativas que poderiam afetar na qualidade final dos resultados.

**Figura 17.** Testes de disparo de armas de fogo a 0, 5, 10, 50, 100 e 200 cm de distância do alvo.

- **Teste colorimétrico**

O teste colorimétrico foi realizado de acordo com reação de *Feigl-Suter*.

Inicialmente aspergiu sobre o tecido de algodão contendo as partículas de GSR uma solução contendo bicarbonato de sódio e ácido tartárico de pH= 3 (preparada pela dissolução de 1,9 g de bitartarato de sódio e 1,5 g de ácido tartárico em 100mL de água destilada). Em seguida aspergiu-se uma solução do reagente rodizonato de sódio 0,2%. Resultados positivos são obtidos somente para Pb pelo aparecimento da coloração vermelho-rosa.

• ICP OES

Duas diferentes metodologias de coleta foram avaliadas. Na primeira, *swabs* secos foram friccionados na superfície do alvo e armazenados em tubos de polipropileno de 15 mL. A cada tubo foi adicionado 2 mL de uma solução de HNO₃ 10% (v/v) e depois as amostras foram diluídas a um volume final de 10mL. Então, as amostras foram submetidas a um banho ultrassônico por 20 min e 25 kHz e aquecidos em banho de água por 1 hora à 100°C. Finalmente, os *swabs* foram removidos dos tubos e a solução resultante analisada por ICP OES.

A segunda metodologia consistiu na digestão do tecido de algodão (contendo o GSR) usando micro-ondas como previamente reportado ⁴⁹. Para esta análise, os tecidos contendo os resíduos de tiro foram colocados separadamente em tubos de *Teflon*. Em cada tubo foram adicionados 10 mL de HNO₃ concentrado e 2 mL de H₂O₂ 30% (m/m). Então as amostras (tecidos de algodão) foram submetidas a um pré-tratamento por micro-ondas, e as principais condições experimentais são descritas na **Tabela 14**. Finalmente, as soluções foram transferidas para tubos de polipropileno onde se adicionou 10 mL de água ultrapura e as amostras foram analisadas no ICP OES.

Tabela 14. Programa de aquecimento para pré-tratamento do tecido.

Parâmetros	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3
Temperatura (°C)	80	150	
Potência (W)	700	700	Resfriamento
Tempo (min)	12	4	

5.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos parâmetros otimizados no item 4, foram plotadas as curvas de calibração com cinco pontos obtidos para Pb, Ba, Sb e alumínio (Al), com as seguintes concentrações: 0, 100, 300, 500 e 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ (**Tabela 15**). O metal Al foi analisado por ser um possível interferente espectral do Pb na técnica de ICP OES, como já discutido anteriormente^{43,50}. Não foram realizados testes de recuperação para Al, apenas foram calculados seus valores de LD= 7,79 $\mu\text{g L}^{-1}$ e LQ= 24,90 $\mu\text{g L}^{-1}$. O Al foi analisado apenas na etapa de estudo de coletores, pois o objetivo era de verificar sua presença no branco dos coletores, e que poderiam interferir nas análises.

Tabela 15. Dados das curvas analíticas de Pb, Ba, Sb e Al.

Elemento	Coeficiente angular	Coeficiente linear	R ²
Pb	13,29	243,22	0,9999
Ba	299,90	7471,40	0,9997
Sb	9,07	57,04	0,9995
Al	621,74	6994,30	0,9993

5.4.1. Avaliação da melhor região de coleta de GSR nas mãos de um atirador

A **Tabela 16** apresenta as concentrações de GSR em homens e mulheres encontradas nas quatro regiões da mão analisadas (palma, dorso, pinça-palmar e pinça-dorsal). Em todos os casos é observado um aumento da concentração de GSR em função do número de disparos (1, 3 e 5). O Pb foi o elemento encontrado em maior abundância em ambos os sexos (para homem: de 21,99 (1)* a 255,07 (5) $\mu\text{g L}^{-1}$ na região da palma; de 337,45 (1) a 1138,50 (5) $\mu\text{g L}^{-1}$ para o dorso; de 336,30 (1) a 1913,80 (5) $\mu\text{g L}^{-1}$ para pinça-palmar; e de 958,97 (1) a 5183,18 (5) $\mu\text{g L}^{-1}$ para a pinça-dorsal). Concentrações mais baixas de Pb foram observadas para mulheres: de 38,22 (1)* a 289,50 (5) $\mu\text{g L}^{-1}$ na região da palma; de 187,82 (1) a 1049,25 (5)

* Os números entre parênteses representam o número de tiros

$\mu\text{g L}^{-1}$ para o dorso; de 357,97 (1) a 2145,78 (5) $\mu\text{g L}^{-1}$ para pinça-palmar; e de 673,70 (1) a 4770,89 (5) $\mu\text{g L}^{-1}$ para a pinça-dorsal. A alta concentração de Pb observada devido principalmente a diferentes características físicas nas mãos entre homens e mulheres: mãos masculinas são mais largas, grossa e tem mais pelo, o que seletivamente contribuem para uma maior adesão de GSR.

Quando a sensibilidade foi analisada em função da região da mão, as maiores concentrações dos três elementos (Pb, Ba e Sb) foram encontradas principalmente nas regiões da palma, pinça-palmar e pinça-dorsal. No entanto, quando o efeito da lavagem da mão foi analisado, os três elementos foram detectados somente nas regiões da pinça-palmar e pinça-dorsal ¹², depois de três e cinco tiros. Essas duas regiões são as mais sensíveis, gerando resultados mais representativos em função do número de disparos e da lavagem da mão ²¹. Isso pode ser justificado pela presença de uma maior quantidade de dobras nestas regiões da mão que acabam armazenando maior quantidade de GSR, mesmo com a lavagem. Estes resultados são ilustrados na **Figura 18 a-d**, no qual são exibidos gráficos 3D de $\text{Pb}_x\text{Ba}_x\text{Sb}$.

Desta forma, os resultados encontrados são satisfatórios uma vez que a maioria dos casos de assassinatos envolvendo armas de fogo no Estado do Espírito Santo tem uma média de 10 a 12 disparos sobre a vítima, sendo raros os casos em que a vítima sofreu apenas 1 disparo, segundo dados do Laboratório de Balística da Polícia Civil do Espírito Santo. Isso comprova que o método proposto é sensível para a maioria dos casos, uma vez que consegue detectar GSR acima de 3 disparos mesmo com a lavagem da mão do atirador.

Tabela 16. Concentrações de Pb, Ba e Sb obtidas das quatro diferentes regiões da mão de um atirador (homem e mulher): palmar, dorso, pinça-palmar e pinça-dorsal em função do número de disparos. Os valores entre parênteses são os desvios padrão de três determinações.

Homem												
Amostra	Palma			Dorso			Pinça-Palmar			Pinça-Dorsal		
	Pb	Ba	Sb	Pb	Ba	Sb	Pb	Ba	Sb	Pb	Ba	Sb
Branco	1,24 (0,01)	< LD	2,81 (1,80)	3,88 (0,01)	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	11,26 (0,01)	< LD	< LD
1 disparo	21,99 (0,01)	7,02 (0,08)	5,13 (1,81)	337,45 (0,01)	17,00 (0,21)	10,39 (1,60)	336,30 (0,01)	25,81 (0,03)	15,87 (0,65)	958,97 (0,01)	25,56 (0,39)	13,31 (0,23)
3 disparos	159,86 (0,01)	14,46 (0,20)	6,60 (1,13)	480,21 (0,15)	42,73 (0,01)	38,79 (1,13)	1369,87 (0,02)	63,80 (2,01)	25,32 (0,12)	1047,11 (3,11)	41,93 (0,79)	20,49 (1,02)
5 disparos	255,07 (0,01)	17,71 (0,44)	23,47 (2,91)	1138,50 (0,01)	124,83 (0,09)	139,18 (2,41)	1913,80 (0,02)	72,93 (0,07)	34,80 (0,93)	5183,18 (0,02)	92,12 (0,45)	33,41 (0,90)
1 disparo e lavagem	< LD	< LD	< LD	2,02 (0,01)	< LD	7,93 (1,41)	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
3 disparos e lavagem da mão	< LD	< LD	< LD	17,59 (0,01)	3,98 (0,01)	< LD	20,02 (0,01)	7,43 (0,07)	8,75 (0,03)	27,82 (1,45)	4,56 (2,01)	20,00 (3,01)
5 disparos e lavagem da mão	31,90 (0,01)	6,10 (0,01)	8,98 (0,01)	222,47 (0,01)	4,08 (0,16)	27,31 (0,14)	220,48 (0,01)	29,35 (0,07)	27,69 (0,69)	626,95 (0,96)	14,61 (0,66)	28,89 (0,02)
Mulher												
Amostra	Palma			Dorso			Pinça-Palmar			Pinça-Dorsal		
	Pb	Ba	Sb	Pb	Ba	Sb	Pb	Ba	Sb	Pb	Ba	Sb
Branco	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	2,38 (0,01)	< LD	< LD
1 disparo	38,22 (0,01)	7,93 (0,07)	< LD	187,82 (0,01)	9,75 (0,09)	6,47 (1,70)	357,97 (0,01)	22,27 (0,36)	9,34 (0,89)	673,70 (0,01)	29,54 (0,27)	17,89 (0,82)
3 disparos	38,92 (0,01)	9,96 (0,55)	< LD	242,27 (0,01)	14,24 (1,14)	7,38 (0,01)	446,70 (0,99)	25,68 (1,01)	11,17 (2,55)	1045,78 (0,85)	35,72 (1,10)	23,82 (0,01)
5 disparos	289,50 (0,01)	23,42 (0,10)	26,42 (2,50)	1049,25 (0,01)	28,11 (0,09)	46,21 (0,40)	2145,78 (0,01)	45,93 (0,15)	27,21 (1,94)	4770,89 (0,01)	48,90 (0,31)	29,75 (0,99)
1 disparo e lavagem	< LD	< LD	< LD	20,02 (0,01)	< LD	< LD	12,02 (0,01)	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
3 disparos e lavagem da mão	13,92 (0,01)	< LD	< LD	62,91 (2,75)	< LD	< LD	20,12 (0,02)	< LD	< LD	67,23 (0,29)	2,32 (1,37)	< LD
5 disparos e lavagem da mão	33,25 (0,01)	< LD	9,64 (1,31)	163,44 (0,01)	3,47 (0,92)	24,81 (1,95)	87,52 (0,01)	8,01 (0,12)	17,89 (0,98)	160,86 (0,01)	4,71 (1,67)	< LD

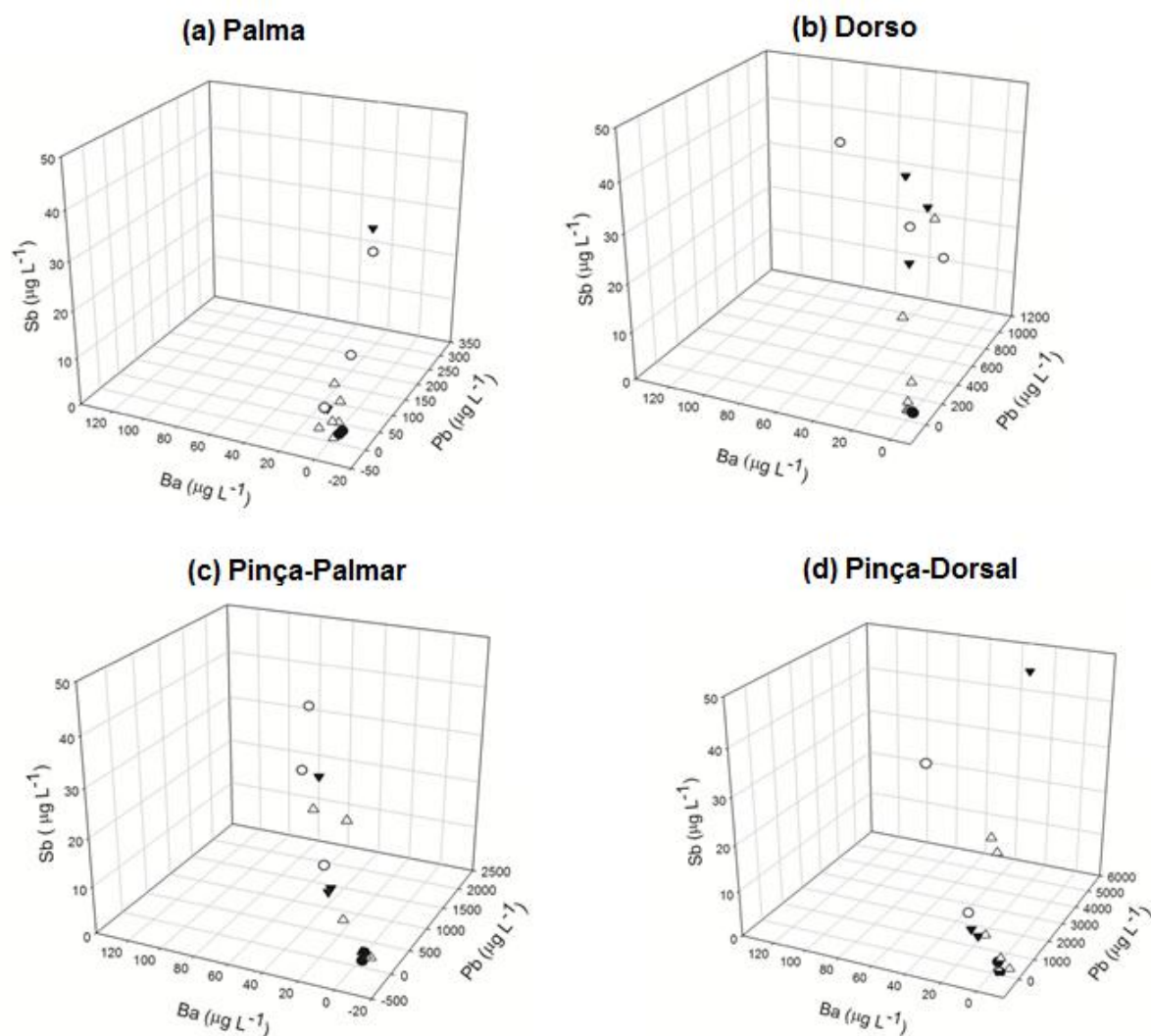


Figura 18. Gráfico 3D de Pb, Ba e Sb em função da região de coleta: **(a)** Palma; **(b)** Dorso; **(c)** Pinça-Palmar; e **(d)** Pinça-Dorsal. Os símbolos correspondem a (●) branco; (○) homem; (▼) mulher; e (Δ) lavagem da mão.

5.4.2. Avaliando o melhor coletor

A **Tabela 17** apresenta os valores das médias das concentrações de Pb, Ba e Sb (obtidas em triplicata) de amostras de GSR para diferentes coletores, utilizando as regiões das pinça-palmar e pinça-dorsal como pontos de coleta para 1, 3 e 5 disparos. Além dos elementos de interesse (Pb/Ba/Sb), o Al também foi quantificado usando ICP OES porque ele é um possível interferente na análise do Pb ⁴³. Estes dados são mostrados em um histograma 3D (**Figura 19**) como função do número de disparos e da lavagem da mão. Na análise do branco dos coletores, o Pb ($14,14 \mu\text{g}$

L^{-1}) e Ba ($3,55\mu\text{g L}^{-1}$) foram detectados na fita dupla face, e Ba ($1,06\mu\text{g L}^{-1}$ e $7,61\mu\text{g L}^{-1}$) nos coletores de fita adesiva e esparadrapo. Em geral coletores do tipo fita (com exceção do *Scotch*[®]) apresentam menor sensibilidade do que coletores do tipo *swabs*, e, portanto eles são menos adequados para este tipo de análise. Em *swabs* secos e o *Scotch*[®], não foi observado contaminação externa para Pb, Ba e Sb. Entre os coletores do tipo *swab* (embebido com EDTA, embebido em água e seco), o *swab* seco forneceu uma melhor sensibilidade para Pb, Ba e Sb em função dos número de disparos, considerando o efeito da lavagem da mão (ver **Figura 19**). Adicionalmente, o *swab* apresenta um custo acessível, é simples possui um rápido método de coleta porque não necessita de pré-tratamento do coletor por micro-ondas para posterior análise por ICP OES, como no caso das fitas. O uso de *swabs* para amostragem de GSR também é reportado em outros trabalhos ^{12, 33}. Quando os *swabs* são analisados na presença de EDTA, a sensibilidade do Pb é maior ^{11, 29}; no entanto o EDTA também age como agente complexante para outros elementos, tal como o Al, sendo detectado em altas concentrações (branco: $284\mu\text{g L}^{-1}$; 1 tiro: $46\mu\text{g L}^{-1}$; 3 tiros: $72\mu\text{g L}^{-1}$; e 5 tiros: $91\mu\text{g L}^{-1}$) ⁷². Já o coletor *Scotch*[®] fornece alta concentração somente para Pb e Ba e a presença de Sb não é detectada.

Tabela 17. Média das concentrações de GSR em diferentes coletores em função do número de disparos do atirador (1, 3 e 5) e do efeito de lavagem da mão. Os valores entre parênteses são os desvios padrão de duas determinações.

Coletor	Elementos	Branco	Número de disparos					
			1		3		5	
			SL *	CL *	SL	CL	SL	CL
Swab em EDTA 2%	Pb	< LD	902,30 (14,50)	< LD	1019,94 (5,61)	104,37 (4,32)	1638,47 (6,72)	119,57 (3,15)
	Ba	< LD	16,00 (0,16)	< LD	74,09 (0,65)	< LD	182,28 (0,24)	< LD
	Sb	< LD	6,03 (2,02)	< LD	29,18 (1,34)	< LD	70,02 (2,94)	< LD
	Al	33,78 (15,11)	45,41 (1,38)	38,01 (2,54)	71,41 (1,43)	30,79 (0,31)	91,00 (2,22)	32,89 (1,52)
Swab em água	Pb	< LD	394,72 (5,75)	< LD	1018,94 (3,17)	46,01 (2,12)	1355,93 (6,12)	200,68 (4,19)
	Ba	< LD	37,55 (0,26)	< LD	82,28 (0,35)	< LD	194,48 (0,97)	4,99 (0,04)
	Sb	< LD	1,54 (0,92)	< LD	34,63 (0,32)	< LD	105,69 (2,18)	< LD
	Al	23,91 (1,33)	54,02 (1,00)	44,56 (0,21)	65,91 (0,05)	31,69 (0,46)	97,81 (0,66)	35,93 (2,37)
Swab seco	Pb	< LD	1130,29 (6,18)	29,68 (1,16)	1188,97 (5,20)	16,16 (2,73)	1410,01 (8,10)	118,97 (4,11)
	Ba	< LD	122,68 (0,36)	< LD	231,91 (0,99)	2,16 (0,11)	636,65 (1,66)	4,22 (0,05)
	Sb	< LD	32,24 (1,85)	< LD	81,02 (1,86)	< LD	218,55 (0,41)	5,47 (2,60)
	Al	< LD	19,14 (4,91)	< LD	24,91 (0,79)	9,75 (0,75)	66,47 (0,46)	16,68 (0,06)
Fita adesiva	Pb	< LD	279,29 (3,22)	26,18 (4,73)	1063,32 (9,46)	33,82 (2,85)	1295,45 (5,88)	38,08 (1,15)
	Ba	1,06 (0,34)	78,89 (1,59)	8,24 (0,66)	116,89 (2,10)	11,75 (0,42)	146,23 (2,10)	11,98 (0,31)
	Sb	< LD	19,57 (1,68)	< LD	51,28 (1,25)	< LD	53,83 (1,06)	< LD
	Al	17,96 (4,51)	57,56 (4,13)	< LD	49,52 (3,66)	< LD	113,50 (5,51)	27,02 (6,93)

Fita dupla face	Pb	14,14 (1,16)	421,65 (5,66)	30,79 (1,60)	735,41 (1,79)	40,68 (2,65)	893,68 (3,50)	47,18 (3,58)
	Ba	3,55 (0,28)	57,81 (1,55)	0,86 (0,16)	92,43 (1,36)	1,93 (0,41)	103,02 (1,34)	4,16 (0,23)
	Sb	< LD	20,74 (1,05)	< LD	34,64 (1,45)	< LD	38,68 (0,17)	< LD
	Al	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Esparadrapo	Pb	< LD	276,48 (1,79)	< LD	297,52 (1,78)	< LD	931,40 (5,74)	27,35 (4,16)
	Ba	7,61 (0,25)	50,12 (1,38)	< LD	61,43 (1,12)	< LD	134,70 (2,08)	1,85 (0,46)
	Sb	< LD	17,50 (1,46)	< LD	18,61 (1,51)	< LD	53,85 (0,79)	< LD
	Al	< LD	190,97 (1,07)	165,49 (2,21)	357,13 (3,34)	261,92 (0,90)	423,86 (4,91)	653,49 (0,59)
Scotch®	Pb	< LD	1048,44 (5,84)	172,88 (1,87)	1262,16 (3,71)	202,53 (7,34)	2042,58 (6,64)	287,60 (1,13)
	Ba	< LD	75,79 (3,70)	4,38 (1,89)	79,45 (3,73)	10,87 (3,82)	255,92 (2,12)	78,13 (2,26)
	Sb	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	19,68 (0,37)	< LD
	Al	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD

*SL = sem lavagem da mão do atirador

*CL = com lavagem da mão do atirador

5.4.3. Detecção de GSR em função da distância do atirador

A **Figura 20** mostra imagens do alvo (tecido de algodão branco) antes e depois do teste colorimétrico. Observa-se que a cor vermelho-rosa é evidenciada somente a curtas distâncias (de 0, 5 a 10 cm), indicando a presença de Pb⁷³. A

visualização desta coloração é um indicativo da formação do complexo de rodizonato de chumbo ($2\text{Pb} \cdot (\text{C}_6\text{O}_6) \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) em meio ácido a partir de uma solução de rodizonato de sódio (cor amarela) e íons Pb^{2+} . As distancias de 5 e 10 cm mostraram uma maior região de coloração vermelho-rosa do que a 0 cm. Quando o tambor da arma entrou em contato com o alvo (a uma distancia de 0 cm), normalmente conhecido como “tiro a queima roupa”, uma baixa quantidade de GSR foi detectada sobre o alvo. Isso é devido a uma deposição parcial de GSR na arma, dentro do tambor e nas mãos do atirador.

Na **Figura 21 a-b** é apresentado um histograma das concentrações de Pb, Ba e Sb em GSR extraídos de duas metodologias analíticas: utilizando *swab* seco como coletor (**21a**) e por pré-tratamento da amostra por micro-ondas (**21b**). A extração usando digestão por micro-ondas apresentou maior sensibilidade do que a extração utilizando *swabs*, onde Pb, Ba e Sb foram encontrados em todos os casos (de 0 cm ($[\text{Pb}] = 3158,63 \mu\text{g L}^{-1}$; $[\text{Ba}] = 85,33 \mu\text{g L}^{-1}$; e $[\text{Sb}] = 104,90 \mu\text{g L}^{-1}$) a 200 cm ($[\text{Pb}] = 81,52 \mu\text{g L}^{-1}$; $[\text{Ba}] = 20,20 \mu\text{g L}^{-1}$; e $[\text{Sb}] = 8,32 \mu\text{g L}^{-1}$). Diferentemente, para a coleta com *swabs*, os elementos Pb, Ba e Sb foram detectados simultaneamente, até uma distancia máxima de 100 cm ($[\text{Pb}] = 119,64 \mu\text{g L}^{-1}$; $[\text{Ba}] = 10,32 \mu\text{g L}^{-1}$; e $[\text{Sb}] = 16,24 \mu\text{g L}^{-1}$). Note que em ambos os casos a concentração de GSR aumentou de 0 a 5 cm (alcançando uma máxima concentração) e em seguida diminuiu de 5 a 200 cm. Esses resultados estão em bom acordo com os testes colorimétricos, **Figura 20**.

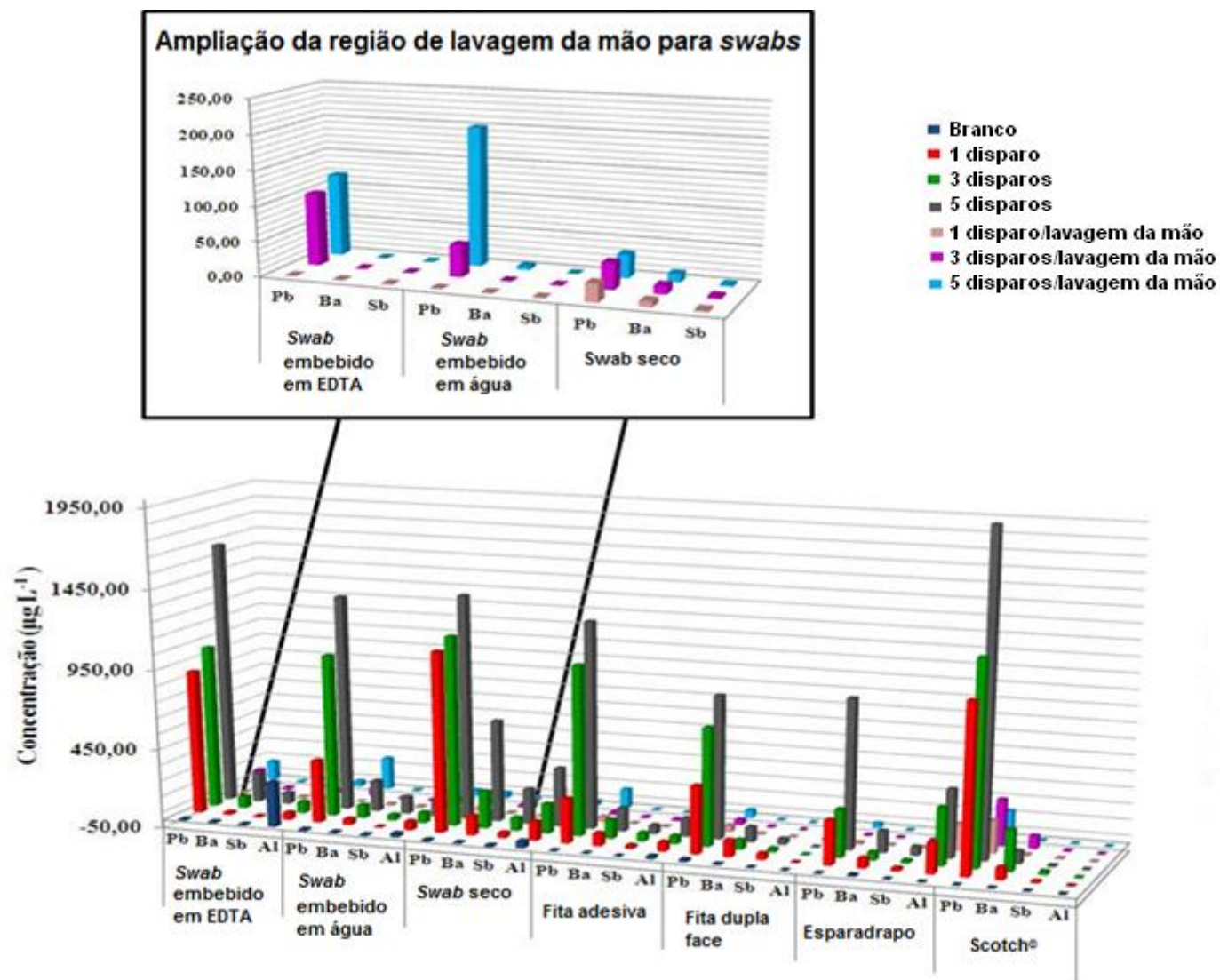


Figura 19. Histograma 3D das concentrações de GSR em diferentes coletores em função do número de disparos do atirador (1, 3 e 5) e do efeito de lavagem da mão.

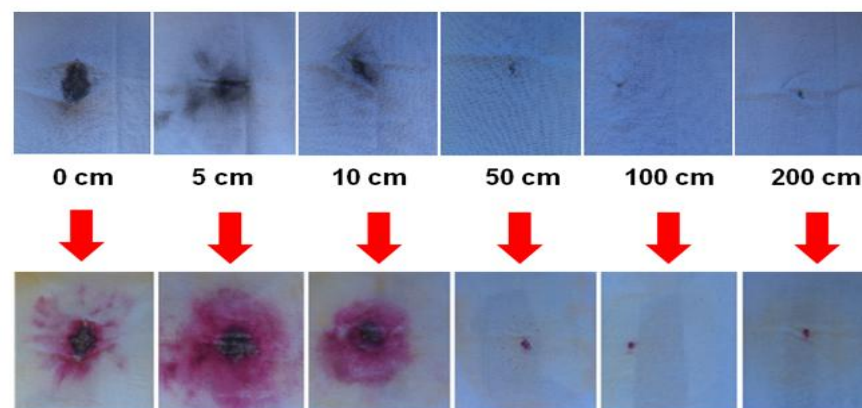


Figura 20. Imagem do alvo (tecido de algodão branco) antes e depois do teste colorimétrico em função da distância do atirador de 0 a 200 cm.

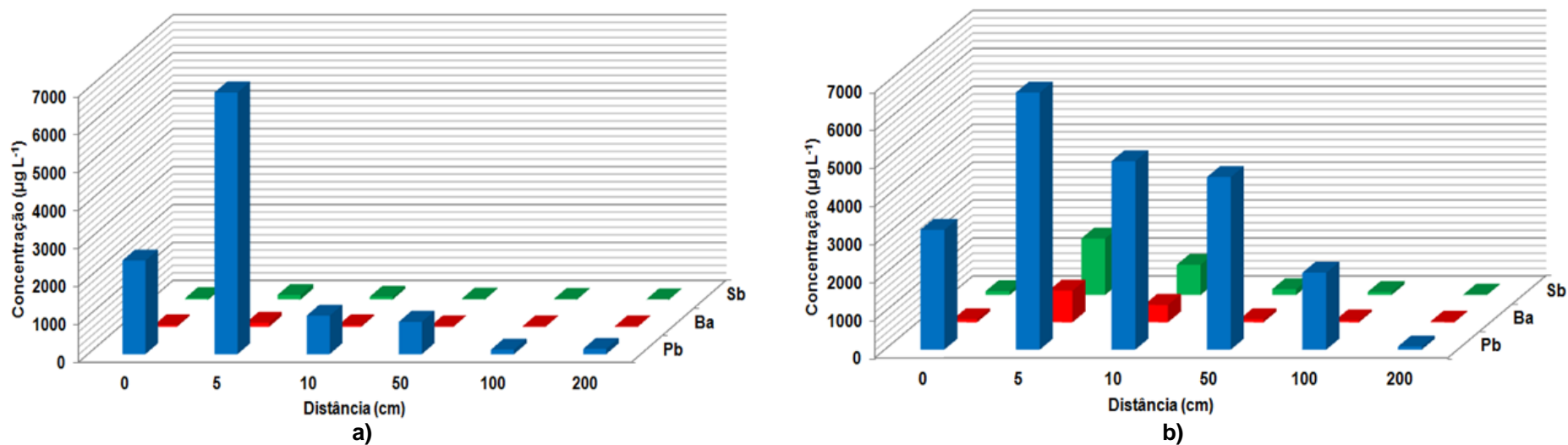


Figura 21. Concentrações de Pb, Ba e Sb de GSR extraídos do alvo (tecido de algodão branco usando duas metodologias analíticas: **(a)** swabs como coletores **(b)** pré-tratamento por micro-ondas.

5.5. CONCLUSÃO

A técnica de ICP OES se mostrou adequada para avaliar as concentrações de chumbo (Pb), bário (Ba) e antimônio (Sb) em amostras de GSR nas quatro regiões da mão analisadas (palma, dorso, pinça-palmar e pinça-dorsal), em função do número de disparos (1, 3 e 5). O Pb foi o elemento encontrado em maior abundância (com máxima concentração de 5183,18 $\mu\text{g L}^{-1}$ no atirador masculino e 4770,89 $\mu\text{g L}^{-1}$ no atirador feminino). Uma maior sensibilidade foi observada principalmente nas regiões do dorso, pinça-palmar e pinça-dorsal. O efeito de lavagem também foi avaliado, onde as regiões da pinça-palmar e pinça-dorsal detectaram a presença dos três elementos (concentrações maiores que 4,56 $\mu\text{g L}^{-1}$). Este comportamento é observado somente para 3 e 5 tiros. Entre os coletores analisados, em geral os *swabs* (seco, embebido em EDTA e embebido em água) apresentaram maior sensibilidade do que os coletores de fita (adesiva, dupla face, esparadrapo e *Scotch*[®]); além disso os *swabs* são mais baratos, apresentam um rápido e simples método de coleta e não necessitam de digestão por micro-ondas. Quando a sensibilidade do ICP OES é avaliada e comparada com o teste colorimétrico convencional, em função da distância do atirador (de 0 a 200 cm), os melhores resultados foram observados para a técnica de ICP OES. Analisando o efeito da distância do atirador e a concentração de GSR, o teste colorimétrico evidenciou a presença da cor vermelho-rosa somente a curtas distâncias (0, 5 e 10 cm), indicando assim a presença de Pb. Para as análises por ICP OES, a extração usando digestão por micro-ondas apresentou maior sensibilidade do que a extração utilizando *swabs*, onde Pb, Ba e Sb foram encontrados em todos os casos (de 0 a 200 cm); na coleta com *swabs*, Pb, Ba e Sb foram detectados somente até uma distância máxima de 100 cm.

6. CAPÍTULO 3: Comparação dos GSR de revólver .38 e pistolas .380 e .40

6.1. INTRODUÇÃO

Ao término do século XIX vários projetistas e marcas vinham trabalhando nas armas curtas em que o efeito ação-reação da explosão do projétil desencadeava o movimento de peças ou componentes da arma. O princípio das armas semiautomáticas só foi possível quando apareceu e se consolidou a munição de cartucho metálico ⁷⁴. John Moses Browning, um americano de 20 anos, filho de um armeiro mórmon, trabalhando em negócio familiar inventou vários modelos de rifles que chamaram a atenção da companhia chamada Winchester. A partir desta descoberta foram desenvolvidos diferentes calibres (.25, .32, .380, .38 e .45). Muitos destes projetos foram fabricados nos Estados Unidos, sob a licença da companhia Colt, inventor do revólver ⁶⁴. A consagração destas armas veio em 1911, quando as forças armadas dos Estados Unidos as adotaram como arma regulamentar do Governo, no calibre .45 e lhe deram a denominação A1. O sucesso da arma semiautomática Colt 1911 A1 foi tão grande que ainda é atual, e passado quase um século de seu projeto, a Colt segue fabricando sob a denominação 1911 A1 ^{64,74,79}.

As pistolas são armas de fogo portáteis, leves e de cano curto, sendo classificadas pelo calibre (expressão utilizada para definir o diâmetro da boca da arma), definido em vários países as de uso permitido ou não, por suas potências diferenciadas. No Brasil, por exemplo, as pistolas de calibre .40 são de uso restrito da polícia. As pistolas são, geralmente, semiautomáticas (disparam um projétil por cada vez que se comprime o gatilho, recolocando outro cartucho na câmara, pronto para o disparo seguinte), sendo que existem também alguns modelos totalmente automáticos. As partes que compõe uma pistola são apresentadas na **Figura 22**, e as principais munições utilizadas na **Figura 23**.

No Estado do Espírito Santo, a pistola .380 é 3ª arma mais apreendida pela polícia civil, com uma média de 33 apreensões de armas/mês, e em 1º lugar o revólver com 140 armas/mês. A pistola .40 apesar de ser de uso restrito na polícia, tem uma média mensal de nove armas apreendidas.



Figura 22. Principais partes que compõe uma pistola – Adaptada ⁶⁵



Figura 23. Principais tipos de munições utilizadas em pistolas.

A maioria dos estudos sobre resíduos de disparos de armas de fogo é realizada utilizando revólver. Assim, poucos trabalhos são reportados na literatura sobre pistolas. Sarkis *et al* ⁷⁵ utilizou diagramas ternários para descrever a concentração de Pb, Ba e Sb presentes em resíduos de tiro de pistolas .40 pela técnica de ICP-MS. Ulrich *et al* ³² também utilizou a técnica de ICP-MS para determinar elementos-traço em amostras reais de crimes em pistolas .22. No trabalho descrito por Zeichner e colaboradores ¹³ foi reportada uma metodologia de coleta e análise de GSR por MEV/EDX, em cabelos e mãos após disparos com pistola 9 mm, utilizando fita adesiva como coletor.

Revolvers e pistolas são armas curtas, de pequenas dimensões. A pistola é uma arma mais sofisticada que o revólver e tem a vantagem da grande capacidade

de munição, o que justifica seu valor mais elevado. Além disso, por ser uma arma mais fechada, libera menos resíduos de tiro que os revólveres ⁶ após um disparo, como já discutido anteriormente. Na **Tabela 18** são apresentadas informações comparativas entre estes dois tipos de arma ⁷⁶.

Tabela 18. Comparação entre revólver e pistola ⁷⁶.

Revólver	Pistola
Capacidade de munição de 5 a 7 cartuchos em média.	Capacidade de munição de 7 a 15 cartuchos em média.
Possui um tambor no centro com diversas câmaras onde são colocados os cartuchos.	Acondiciona sua munição em um carregador, colocado no cabo da arma.
Remuniciamento demorado (é necessário que se abra o tambor, retirem-se os estojos, coloque-se uma a uma a nova munição)	Remuniciamento rápido (para se carregar novamente a arma basta se apertar um botão que solta o carregador vazio)

Desta forma, estudos relacionados à identificação de GSR em pistolas são de fundamental importância na elucidação de crimes envolvendo este tipo de arma. Este capítulo irá abordar análises realizadas para identificação de Pb, Ba e Sb em pistolas .380 e .40, das marcas Imbel[®] e Taurus[®], respectivamente, comparando com resultados obtidos também para revólver .38, utilizando a técnica de ICP OES.

6.2. OBJETIVOS

6.2.1. Geral

Determinar a diferença na análise de GSR para revólver .38 e pistolas .380 e .40

6.2.2. Específico

- Quantificar os metais Pb, Ba e Sb na mão direita e mão esquerda de um atirador destro, em revólver .38 e pistolas .380 e .40.
- Predizer o número de disparos em revólver .38 e pistolas .380 e .40, utilizando regressão linear múltipla.

6.3. PARTE EXPERIMENTAL

6.3.1. Análise de GSR produzidos por revólver .38 e pistolas (.380 e .40)

Basicamente três armas foram utilizadas: revólver calibre .38 e pistolas .380 e .40 (outras especificações relatadas para marca, modelo, calibre e cartucho são descritas na **Tabela 4**, item **3.1**). Os experimentos foram realizados usando um único atirador, sendo conduzidos em duplicata. As amostras de GSR foram coletadas separadamente para a mão direita e esquerda, nas regiões da pinça-palmar e pinça-dorsal e usando como coletor *swab* seco (verificados no capítulo 2). Primeiramente foi coletado o branco das três armas e depois amostras de GSR para 1, 3 e 5 tiros em revólver .38 e 1, 3, 5 e 7 tiros para pistolas .380 e .40.

O tempo delimitado para cada coleta realizada (contato do *swab* com a mão) foi de um minuto. Os *swabs* contendo os GSR foram armazenados em tubos de polipropileno 15 mL. Em cada tubo foram adicionados 2 mL de uma solução de HNO₃ 10% (v/v) e depois as amostras foram diluídas a um volume final de 10mL. Então, as amostras foram submetidas a um banho ultrassônico por 20 min e 25 kHz e aquecidos em banho de água por 1 hora à 100°C. Finalmente, os *swabs* foram removidos dos tubos e a solução resultante analisada por ICP OES.

6.3.2. Predição do número de disparos por tratamento estatístico

As etapas de coleta, armazenamento e preparo das amostras seguiu o mesmo procedimento descrito no item **6.3.1**, para revólver .38 e pistolas .380 e .40. Os experimentos também foram realizados usando um único atirador, e em duplicata. Primeiramente foi coletado o branco das três armas e depois amostras de GSR para 1, 2, 3, 4 e 5 tiros em revólver .38 e 1, 2, 3, 4, 5, 7 e 10 tiros para pistolas .380 e .40.

Na quantificação de Pb, Ba e Sb em GSR foi construído um modelo de regressão linear múltipla (RLM) para determinar o número de tiros. Para cada arma usada foram construídas separadamente três curvas lineares, sendo a qualidade do modelo de RLM avaliadas por ANOVA da regressão residual⁷⁷. Todos os cálculos foram realizados utilizando o *software* Matlab R2012a (versão 7.14).

6.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos parâmetros otimizados no item 4, foram plotadas as curvas de calibração com cinco pontos obtidos para Pb, Ba e Sb com as seguintes concentrações: 0, 100, 200, 300 e 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Tabela 19).

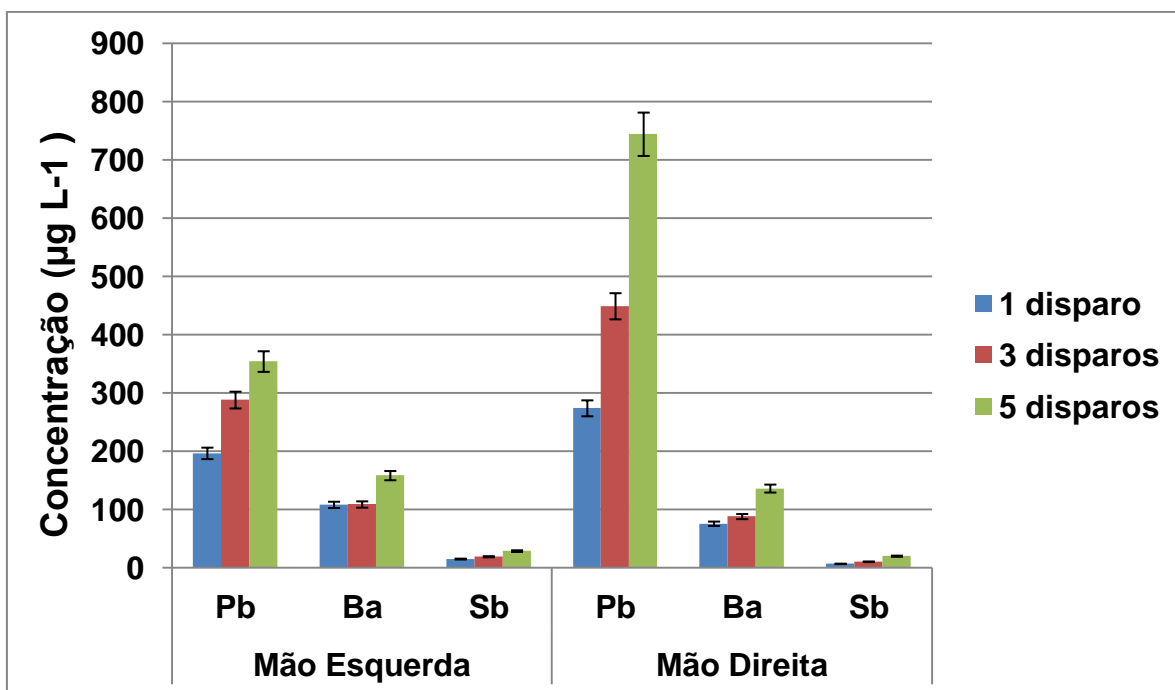
Tabela 19. Dados das curvas analíticas de Pb, Ba, Sb e Al.

Elemento	Coeficiente angular	Coeficiente linear	R ²
Pb	1,73	3,5492	0,9997
Ba	3,99	28,81	0,9989
Sb	2,01	2,23	0,9994

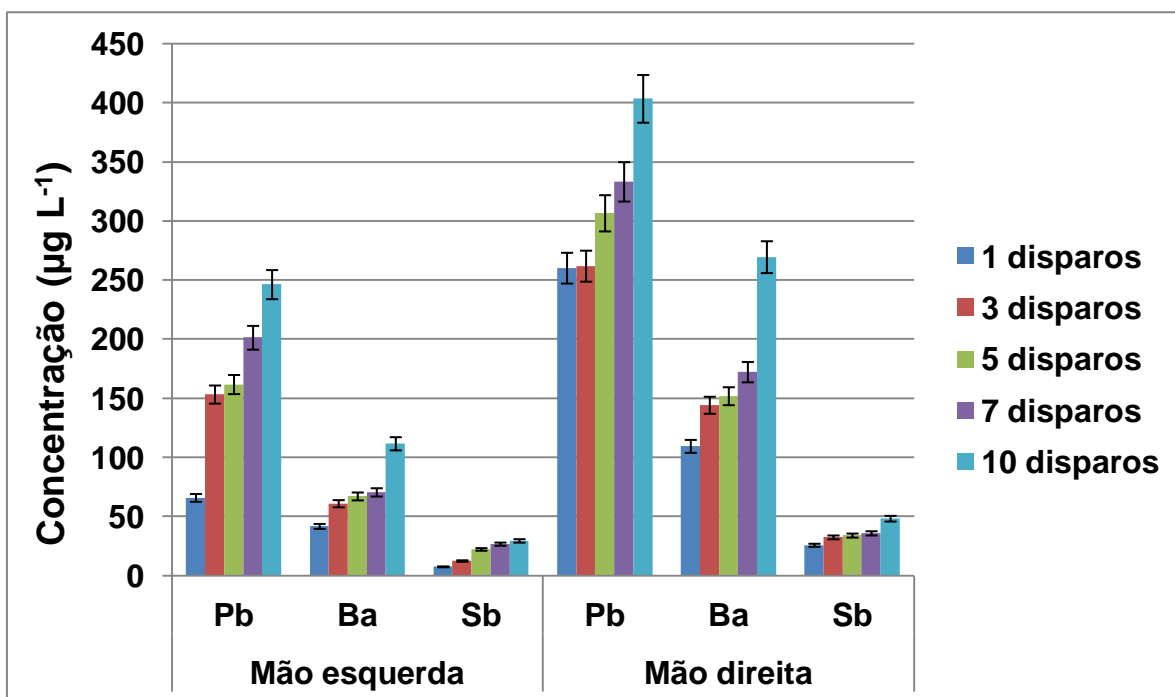
6.4.1. Análise de GSR produzidos por revólver .38 e pistolas (.380 e .40)

A **Figura 24 a-c** mostra a média das concentrações (em duplicata) de GSR coletados das mãos esquerda e direita de um atirador destro usando revólver calibre .38 (**3a**) e pistolas calibre .380 (**3b**) e .40 (**3c**). Em todos os casos foi observado um aumento das concentrações de GSR em função do número de disparos (1 a 5 para revólver (**3a**) e de 1 a 10 tiros para pistolas (**3b-c**)). Geralmente, um aumento da concentração de GSR foi encontrado para revólver .38 ($[\text{Pb}] = 744,42 \mu\text{g L}^{-1}$; $[\text{Ba}] = 158,51 \mu\text{g L}^{-1}$; e $[\text{Sb}] = 20,20 \mu\text{g L}^{-1}$) seguido por pistola .380 ($[\text{Pb}] = 306,69 \mu\text{g L}^{-1}$; $[\text{Ba}] = 151,88 \mu\text{g L}^{-1}$; e $[\text{Sb}] = 33,94 \mu\text{g L}^{-1}$) e pistola .40 ($[\text{Pb}] = 138,25 \mu\text{g L}^{-1}$; $[\text{Ba}] = 98,81 \mu\text{g L}^{-1}$; e $[\text{Sb}] = 10,90 \mu\text{g L}^{-1}$), respectivamente. Sendo que, na pistola .40 não foi detectado o Sb na mão esquerda. Este fato é devido os revólveres serem armas mais abertas na região da câmara (parte em que se insere o cartucho), liberando assim, uma maior quantidade de GSR ^{6, 78}.

Quando analisamos os dados de GSR entre pistolas .380 e .40, é observado uma maior concentração de Pb, Ba e Sb em pistolas .380. Isso pode ser explicado devido a velocidade final alcançada pelo projétil da pistola .380 que é menor do que (288 m/s) a pistola .40 (300 m/s) ⁷⁹, permitindo que os resíduos gerados durante o disparos dispersem mais lentamente, atingindo em maior proporção as mãos e roupas do atirador.



(a)



(b)

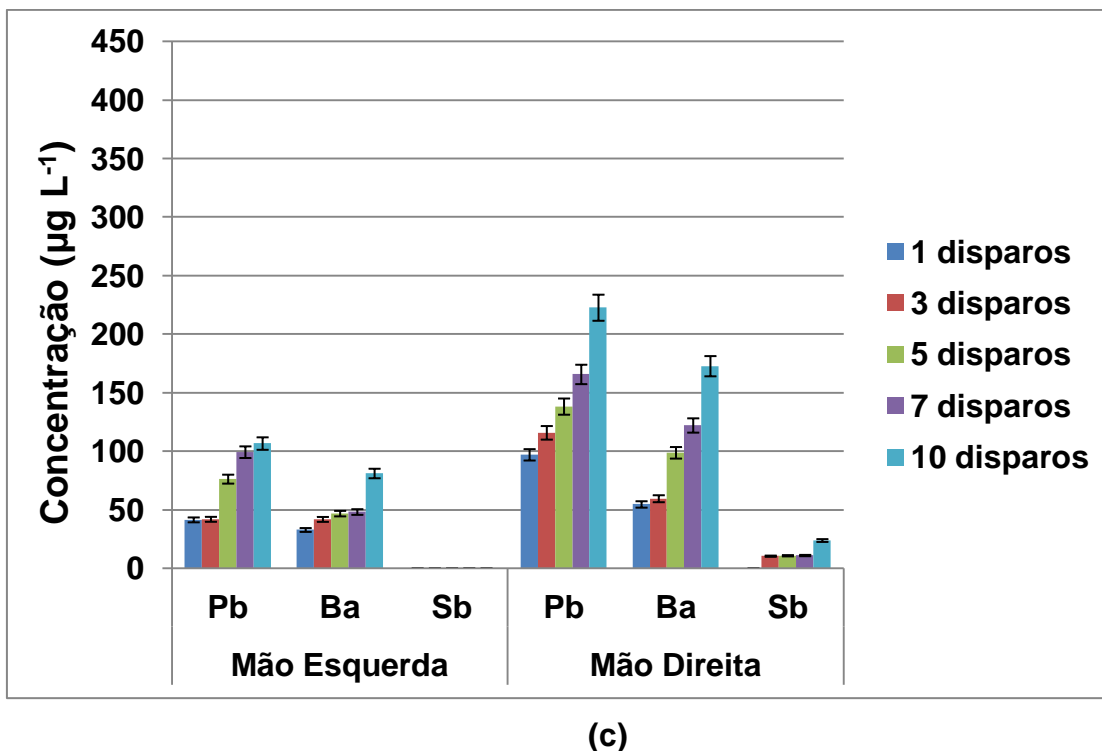


Figura 24. Média das concentrações de Pb, Ba e Sb (em duplicata) de GSR coletados da mão esquerda e direita de um atirador destro usando: **(a)** revólver .38 **(b)** pistola .380 **(c)** pistola .40

6.4.2. Predição do número de disparos por tratamento estatístico

A **Figura 25** mostra os pontos em 3D das concentrações de Pb, Ba e Sb em função do número de disparos, para revólver calibre .38 e pistolas calibre .380 e .40. Em todos os casos foi observada uma correlação linear. Portanto, o número de disparos pode ser previsto com boa precisão das concentrações de Pb, Ba e Sb para as três armas em análise, de acordo com as equações 7, 8 e 9, respectivamente.

$$\gamma ([Pb],[Ba],[Sb])_{\text{Revólver}.38} = 0,0050 - 0,0037[Pb] - 0,0040[Ba] + 0,3628[Sb] \quad (7)$$

$$\gamma ([Pb],[Ba],[Sb])_{\text{Pistola}.380} = -0,4819 - 0,0051[Pb] + 0,0268[Ba] + 0,2700[Sb] \quad (8)$$

$$\gamma ([Pb],[Ba],[Sb])_{\text{Pistola}.40} = -1,1247 + 0,0109[Pb] + 0,0661[Ba] - 0,2413[Sb] \quad (9)$$

Uma excelente regressão da curva é observada pelo alto coeficiente de determinação obtido: $R^2 = 0.9943$ e $R^2_{adj} = 0.9900$ para o modelo do revólver .38, e das pistolas: .40 ($R^2 = 0.9887$ e $R^2_{adj} = 0.9831$) e .380 ($R^2 = 0.9736$ e $R^2_{adj} = 0.9604$). As regressões lineares são mostradas na **Figura 26 a-c**.

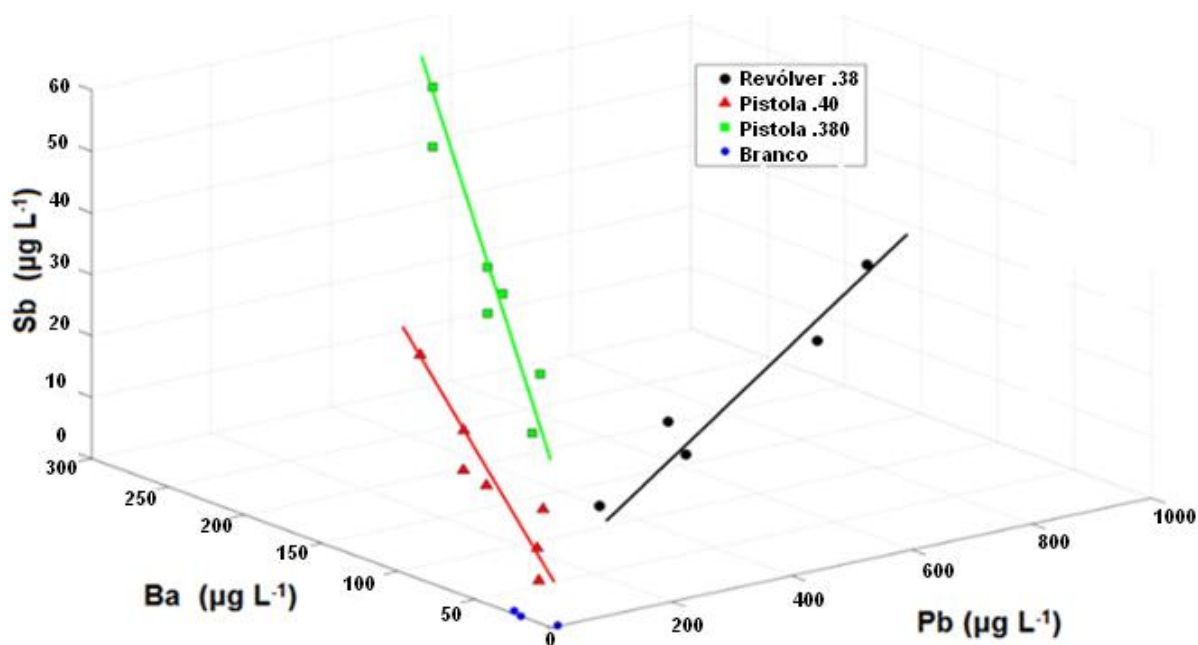


Figura 25. Plotagem em 3D das retas para Pb, Ba e Sb em função do número de disparos usando revólver calibre .38 e pistolas calibre .380 e .40

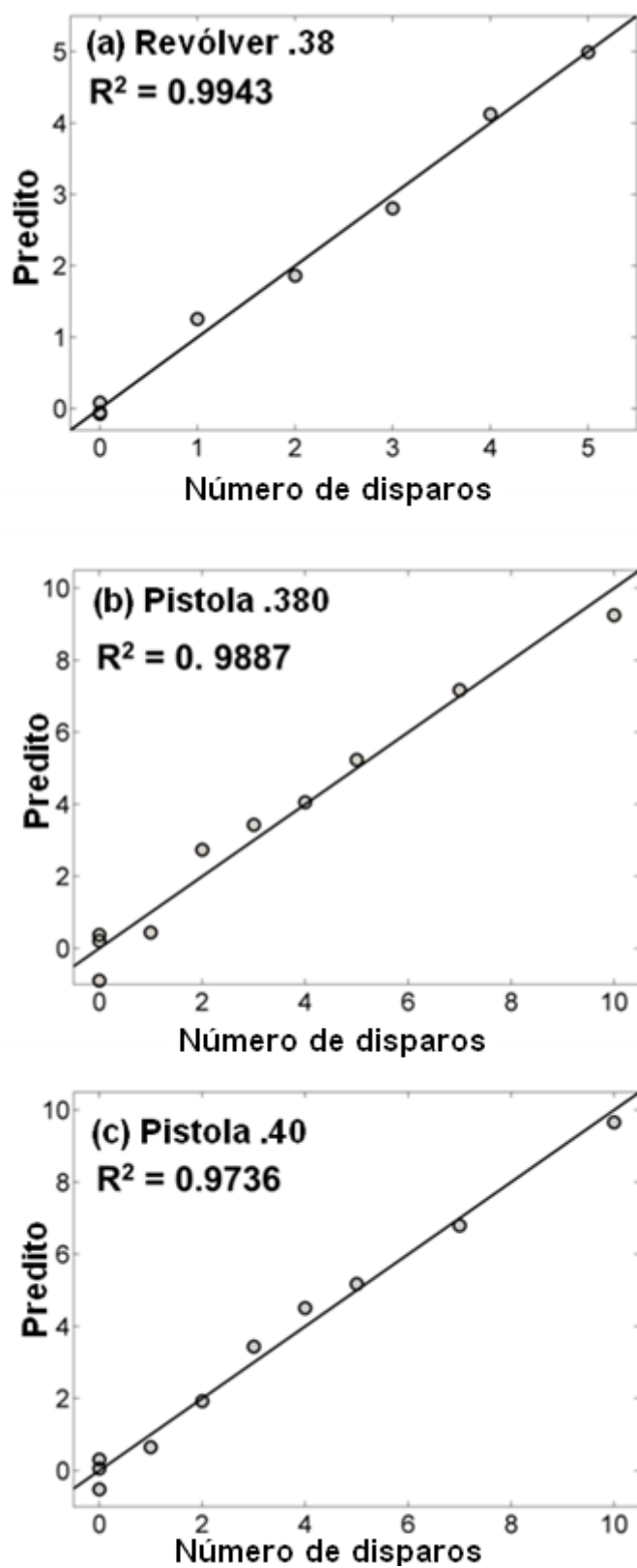


Figura 26. Número de disparos *versus* a previsão de tiros por RLM usando o modelo para **(a)** revólver .38 e pistolas **(b)** .380 e **(c)** .40.

Os resultados da análise dos resíduos da ANOVA são apresentados na **Tabela 20** e correspondem aos dados de regressão expressos na **Figura 26 a-c**. Todos os modelos mostraram um alto valor de F (231,9 para revólver .38; 1758,8 para pistola .40; e 73,75 para pistola .380). Assim, o número de disparo pôde ser previsto a partir das equações **7**, **8** e **9**, para Pb, Ba e Sb, respectivamente. Ou seja, é possível prever corretamente o número de disparos em revólver .38 até cinco tiros e para pistolas (.380 e .40) até 10 tiros, aproximando-se o valor obtido para o número inteiro mais próximo.

Tabela 20. ANOVA e Validação do modelo para análises de GSR de revólver .38 e pistolas .380 e .40.

Pb			
Fonte de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Número de graus de liberdade	Média Quadrática (MQ)
Regressão (R)	26,72	3	8,91
Resíduo	0,15	4	0,04
Total	26,88	7	-
Ba			
Regressão	100,46	3	33,49
Resíduo	1,14	6	0,19
Total	101,60	9	-
Sb			
Regressão	98,92	3	32,97
Resíduo	2,68	6	0,45
Total	101,60	9	-

6.5. CONCLUSÃO

Uma comparação entre revólver .38 e pistolas .380 e .40 utilizando a técnica de ICP OES foi reportada. As concentrações de chumbo (Pb), bário (Ba) e antimônio (Sb) em GSR foram determinadas em função do número de disparos (de 1 a 5 para revólver .38 e de 1 a 10 para pistolas) e uma boa correlação linear dos coeficientes ($R^2 > 0,97$) foi observada entre as concentrações de GSR e o número de disparos. Além disso, as concentrações de GSR encontradas para cada arma foi diferente, aumentando de acordo com a seguinte ordem: pistola .40 < pistola .380 < revólver .38. Este fato é devido os revólveres serem armas mais abertas na região da câmara, e quando comparado entre as pistolas, é observado uma maior concentração de Pb, Ba e Sb em pistolas .380.

7. CONCLUSÃO GERAL

A técnica de ICP OES se mostrou uma poderosa ferramenta analítica na quantificação de chumbo (Pb), bário (Ba) e antimônio (Sb) presentes em resíduos de disparos de armas de fogo (GSR). Através do método multivariado utilizando desenho composto central foi possível definir as melhores condições de operação da técnica de ICP OES para potência de RF (1300 W), fluxo do gás de nebulização ($1,2 \text{ L min}^{-1}$) e taxa de aspiração ($1,0 \text{ mL min}^{-1}$), e os valores dos limites de detecção e quantificação, de $1,49$ e $4,97 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para Pb; $0,15$ e $0,50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para Ba; e $4,79$ e $15,97 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para Sb, respectivamente. A partir da otimização da técnica foi possível monitorar as concentrações de Pb, Ba e Sb em GSR para revólver .38 e importantes parâmetros foram avaliados como a melhor região de coleta da mão de um atirador, a comparação entre coletores do tipo fita (adesiva, dupla face, esparadrapo e Scotch®) do tipo *swabs* (embebidos em EDTA, embebidos em água e seco) e a predição da distância do atirador ao alvo utilizando regressão linear múltipla. O Pb foi o elemento encontrado em maior abundância, em todos os estudos realizados, (com máxima concentração de $5183,18 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ no atirador masculino e $4770,89 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ no atirador feminino). O efeito de lavagem da mão também foi avaliado, onde as regiões da pinça-palmar e pinça-dorsal detectaram a presença, simultânea, dos três elementos (concentrações maiores que $4,56 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), para três e cinco tiros. Entre os coletores analisados, os *swabs* mostraram maior sensibilidade do que as fitas, além de apresentarem uma melhor relação custo benefício em rotinas forenses, como no caso do *swab* seco, que possui um método de coleta e preparo simples e rápido. Foi verificado também que é possível prever a distância do atirador ao alvo por meio de técnicas quantitativas, como o ICP OES, para distâncias de até 200 cm nas condições apresentadas.

Quando a sensibilidade do ICP OES é avaliada e comparada ao teste colorimétrico em função da distância do atirador (0 a 200 cm), a técnica de ICP OES apresentou melhor sensibilidade, principalmente para metodologias que fazem pré-tratamento do alvo (tecido de algodão branco) por micro-ondas, onde foram encontradas concentrações de Pb, Ba e Sb de 0 cm a 200 cm ($[\text{Pb}] = 3158.63 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; $[\text{Ba}] = 85.33 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; e $[\text{Sb}] = 104.90 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$).

Estudos comparando diferentes armas (revólver calibre .38 e pistolas calibre .380 e .40) mostraram que as concentrações de GSR encontradas para cada arma

foi diferente, aumentando de acordo com a seguinte ordem: pistola .40 < pistola .380 < revólver .38, devido a fatores como o formato da arma (revólveres são mais abertos) e a velocidade dos projéteis (a velocidade final alcançada pelo projétil da pistola .380 após ser disparado (288 m/s) é menor que a da pistola .40 (300 m/s)).

Em termos gerais, a técnica de ICP OES mostra-se promissora na análise quantitativa de resíduos de disparos de armas de fogo, apresentando melhor sensibilidade que testes convencionalmente utilizados na polícia, como os ensaios colorimétricos. Assim, as condições propostas ao longo deste trabalho, que envolvem desde a etapa de coleta, preparo e análise das amostras, até estudos estatísticos para a previsão do número de disparos, representa um avanço na área criminalística, para elucidação de crimes envolvendo revólveres e pistolas.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 . VELHO, J. A.; BRUNI, A. T.; ANDRADE, J. F. **Fundamentos de Química Forense**: Uma análise prática da química que soluciona crimes. 1ª Ed. Campinas - SP: Editora Millenium, 2012. 1-15 p.
2. Mapa da violência 2013: Mortes matadas por armas de fogo. Disponível em: www.flacso.org.br. Acessado em 01 de outubro de 2013.
3. Women's for International League for Peace and Freedom. Disponível em: comnet.org/local/orgs/wilpf/listofwars.html. Acessado em 20 de outubro de 2013.
- 4 . Homicídios por armas de fogo no Brasil. Disponível em: www.cnm.org.br. Acessado em 22 de abril de 2012.
5. Diagnóstico da Perícia Criminal no Brasil, 2012. Disponível em: <http://portal.mj.gov.br>. Acessado em 01 de novembro de 2013.
6. TOCCHETTO, D. **Balística Forense**: Aspectos técnicos e jurídicos. 5ª Ed. São Paulo: Editora Millennium, 2009.
7. Qual é a origem das armas de fogo. Disponível em: forum.outerspace.terra.com.br. Acessado em 09 de maio de 2012.
- 8 . OLIVEIRA, M. F. Química Forense: a atualização da química na pesquisa de vestígio de crime. *Química Nova na Escola*, **24**, 17-19, 2006.
9. O estatuto do desarmamento e crimes de posse e porte de arma de fogo. Disponível em: <http://www.acadepol.sc.gov.br>. Acessado em 21 de abril de 2012.
10. DALBY, O.; BUTLER, D.; BIRKETT, J. W. Analysis of gunshot residue and associated materials-a review. *J. Forensic Sci.*, **55**, 924-943, 2010.
11. ROMÃO, W.; SCHWAB, V. N.; BUENO, M. I. M. S.; SPARRAPAN, R.; EBERLIN, M. N.; MARTINY, A.; SABINO, B. D.; MALDANER, A. O. Química Forense: perspectivas sobre novos métodos analíticos aplicados à documentoscopia, balística e drogas de abuso. *Q. Nova*, **34**, 1717-1728, 2011.
- 12 . REIS, E. L. T.; SARKIS, J. E. S.; RODRIGUES, C.; NETO, O. N.; VIEBIG, S. identificação de resíduos de disparos de armas de fogo por meio da técnica de espectrometria de massas de alta resolução com fonte de plasma indutivo. *J. Forensic Sci.*, **27**, 409-413, 2003.
13. ZEICHNER, A.; LEVIN, N. Collection efficiency of gunshot residue (GSR) particles from hair and hands using double-side adhesive tape. *J Forensic Sci*, **38**, 571-584, 1993.

-
14. ROMOLO, F. S.; MARGOT, P. Identification of gunshot residue: a critical review. *Forensic Sci. Int.*, **119**, 195-211, 2001.
 15. ZEICHNER, A.; ELDAR, B. Recent developments in methods of chemical analysis in investigations of firearm-related events. *Anal. Bioanal. Chem.*, **376**, 1178-1191, 2003.
 16. BERK, R. E. Automated SEM/EDS analysis of airbag residue, I: Particle identification. *J. Forensic Sci.*, **54**, 60-68, 2009.
 17. BERK, R. E. Automated SEM/EDS analysis of airbag residue, II: Airbag residue as a source of percussion primer residue particles. *J. Forensic Sci.*, **54**, 69-76, 2009.
 18. VERMEIJ, E. J.; ZOON, P. D.; CHANG, S. B. C. G.; KEEREWEER, I.; PIETERMAN, R.; GERRETSEN, R. R. R. Analysis of microtraces in invasive traumas using SEM/EDX. *Forensic Sci. Int.*, **214**, 96-104, 2012.
 19. ZEICHNER, A.; LEVIN, N.; SPRINGER, E. Gunshot residue particles formed by using different types of ammunition in the same firearm. *J. Forensic Sci.*, **36**, 1020-1026, 1991.
 20. GERMANI, M. Evaluation of Instrumental Parameters for Automated Scanning Electron Microscopy/Gunshot Residue Particle Analysis. *J. Forensic Sci.* **36**, 331-342, 1991.
 21. TILLMAN, W. L. Automated gunshot residue particle search and characterization. *J. Forensic Sci.*, **32**, 62-71, 1987.
 22. MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos materiais**: uma introdução. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2002.
 23. MARTINY, A.; CAMPOS, A. P. C.; SADER, M. S.; PINTO, M. A. L. SEM/EDS analysis and characterization of gunshot residues from Brazilian lead-free ammunition. *Forensic Sci. Int.*, **177**, 9-17, 2007.
 24. SANTOS, J. B.; DANTAS, C. M. Aplicação do MEV na Perícia do Estado de São Paulo (Artigo de Revisão). *Revista Perícia Federal*, **31**, 2008.
 25. VELHO, J. A.; GÊISER, G. C.; ESPINDULA, A. **Ciências Forenses**: uma introdução às áreas da Criminalística Moderna. 1ª Ed. Campinas: Editora Millenium, 2012, 416 p.
 26. JUNGREIS, E. **Spot Test Analysis**: Clinical, Environmental, Forensic, and Geochemical Applications. 2ª Ed. New York: John Wiley & Sons, 1985.
 27. SILVA, D. C.; SANTOS, J. B. Um estudo sobre a técnica de análise qualitativa de

partículas de chumbo provenientes de resíduos de disparo com armas de fogo, em mãos de supostos atiradores. *Prova Material*, **2**, 195-211, 2004.

28. SÉBASTIEN, C.; NADIA, G. A study of the potencial risk of gunshot residue transfer from special units of the police to arrested suspects. *Forensic Sci. Int.*, **216**, 78-81, 2012.

29. BERENDES, A.; NEIMKE, D.; SCHUMACHER, R.; BARTH, M. A versatile technique for the investigation of gunshot residue patterns on fabrics and other surfaces: m-XRF. *J. Forensic Sci.*, **51**, 1085-1090, 2006.

30. CORREA, D. N.; ROMÃO, W.; SCHWAB, N. V.; HAMADA, A. A.; CAMPOS, C. C. J.; PLÁCIDO, G. P.; MENEZES, M. R.; RAZZO, D.; SABINO, B. D.; MARTYNI, A.; CAMPOS, A.; BUENO, M. I. M. S.; EBERLIN, M. N. Aplicação da fluorescência de raios X portátil (XRF) na identificação e caracterização de resíduos de disparo de arma de fogo. In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia – SP.

31. KOONS, R. D.; HAVEKOST, D. G.; PETERS, C. A. Analysis of gunshot primer residue collection swabs using flameless atomic absorption spectrophotometry and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: effects of a extraction procedure and storage of standards. *J. Forensic Sci.*, **34**, 218-221, 1989.

32. ULRICH, A.; MOOR, C.; VONMONT, H.; JORDI, H. R.; LOROY, M. ICP-MS trace-element analysis as a forensic tool. *Anal. Bioanal. Chem.*, **378**, 1059-1068, 2004.

33. MOENS, L.; JAKUBOWSKI, N. Double-Focusing Mass Spectrometers in ICP-MS. *Analytical Chemistry News & Features*, 251-256, 1998.

34. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª Ed. Pioneira São Paulo: Editora Bookman, 2002.

35. HAMADA, A. A. L. **Análise de resíduos de disparos de armas de fogo coletados das mãos de atiradores: proposta e metodologia**. Trabalho de conclusão de curso. Academia de Polícia “Dr. Coriolano Nogueira Cobra”, São Paulo, 2009. 64p.

36. MONTASER A. **Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**. New York: Wiley-VCH, 1998, 1004p.

37. KOONS, R. D.; HAVEKOST D. G.; PETERS C. A. Determination of barium in gunshot residue collection swabs using inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *J. Forensic Sci.*, **33**, 35-41, 1988.

-
38. FROES, R. E. S.; BORGES NETO, W.; NAVEIRA, R. L. P.; SILVA, N. C.; NASCENTES, C. C.; SILVA, J. B. B. Exploratory analysis and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) applied in the determination of metals in soft drinks. *Microchem.J.*, **92**, 68–72, 2009.
39. REED, T. Induction-coupled plasma Torch. *J. App. Phys.*, **32**, 821-824, 1961.
40. REED, T. Growth of refractory crystals using the induction plasma torch. *J. App. Phys.*, **32**, 2534-2536, 1961.
41. GREENFIELD, S.; JONES, I.L.I.; BERRY, T.C. High pressure plasmas as spectroscopy emission sources. *Analyst*, **89**, 713-720, 1964.
42. SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8ª Ed. Norte-americana. São Paulo: Editora Thomson, 2006.
43. PETRY, C F. **Determinação de Elementos Traço em Amostras Ambientais por ICP OES**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
44. GINE, M. F. **Espectrometria de emissão atômica plasma acoplado indutivamente (ICP-AES)**. Piracicaba (SP): Editora CENA, 1998.
45. SHIBUYA, E. K. **Acoplamento laser-espectrômetro de massa de dupla focalização com fonte de plasma induzido (LA-HR-ICP-MS): estudos fundamentais e análises quantitativas em amostras sólidas**. Defesa de Mestrado. Departamento de Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.
46. PETRY, C. F. **Determinação de Elementos Traço em Amostras Ambientais por ICP OES**. Defesa de Mestrado. Departamento de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
47. CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise Instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000, 606 p.
48. BRENNER, I. B.; ZANDER, A. T. Axially and radially viewed inductively coupled plasmas- a critical review. *Spectrochim. Acta, Part B*, **55**, 1195-1240, 2000
49. FASSEL, V. A. Quantitative and elemental analysis by plasma emission spectroscopy. *Science*, **202**, 185-191, 1978
50. JARVIS, K. E.; GRAY, A. L.; HOUK, R.S. **Handbook of Inductively Coupled**

Plasma Mass Spectrometry. Nova Iorque: Blackie & Son Ltd., 1992.

51. GAROFANO, L.; CAPRA, M.; FERRARI, F.; BIZZARO, G. P.; DI TULLIO, D.; DELL'OLIO, M.; GHITTI, A. Gunshot residue: further studies on particles of environmental and occupational origin. *Forensic Sci. Int.*, **103**, 1-21, 1999.
52. SOUSA, R. M. **Otimização de um procedimento analítico para determinação de metais na areia das praias litorâneas do Estado do Espírito Santo por ICP OES.** Monografia. Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.
53. NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas, São Paulo: Editora da Unicamp, 2001.
54. MASSART, D. L.; VANDEGINSTE, B. G. M.; BUYDENS, L. M. C.; JONG, S.; LEWI, P. J.; SMEYERS-BERBEKE, J. **Handbook of chemometrics and qualimetrics:** Part A. Amsterdam: Elsevier Science B. V., 1998.
55. TARLEY, C. R. T.; SILVEIRA, G.; SANTOS, W. N. L.; MATOS, G. D.; SILVA, E. G. P.; BEZERRA, M. A.; MIRÓ, M.; FERREIRA, S. L. C. Chemometric tools in electroanalytical chemistry: methods for optimization based on factorial design and response surface methodology. *J. Microchem.* **92**, 58–67, 2009.
56. ROJAS, F. S.; OJEDA, C. B.; PAVÓN, J. M. C. Experimental design in the optimization of a microwave acid digestion procedure for the determination of metals in biomorphic ceramic samples by inductively coupled plasma mass spectrometry and atomic absorption spectrometry. *J. Microchem.*, **94**, 7–13, 2010.
57. SILVA, J. A.; DAMASCENO, B. P. G. L.; SILVA, F. L. H.; MADRUGA, M. S.; SANTANA, D. P. Aplicação da metodologia de planejamento fatorial e análise de superfícies de resposta para otimização da fermentação alcoólica. *Q. Nova*, **31**, 1073-1077, 2008.
58. LYRA, F. H.; CARNEIRO, M. T. W. D.; BRANDÃO, G. P.; PESSOA, H. M.; CASTRO, E. V. R. Direct determination of phosphorus in biodiesel samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry using a solid sampling accessory. *J. Anal. At. Spec.*, **24**, 1262-1266, 2009.
59. CHIRINOS, J.; FERNANDEZ, A.; FRANQUIZ, J. Multi-element optimization of the operation parameters for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with a charge injection device detector for the analysis of samples dissolved in

organic solvents. *J. Anal. At. Spec.*, **13**, 995-1000, 1998.

60. TREVIZAN, L. C.; VIEIRA, E. C.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A., Use of factorial design for evaluation of plasma conditions and comparison of two liquid sample introduction systems for an axially viewed inductively coupled plasma optical emission spectrometer. *Spectrochim. Acta, Part B*, **60**, 575-581, 2005.

61. FROES, R. E. S.; NETO, W. B.; SILVA, N. O. C.; NAVEIRA, R. L. P.; NASCENTES, C. C.; SILVA, J. B. B. Multivariate optimization by exploratory analysis applied to the determination of microelements in fruit juice by inductively coupled plasma optical emission spectrometer. *Spectrochim. Acta, Part B*, **64**, 619-622, 2009.

62. SANTOS, W. P. C.; CASTRO, J. T.; BEZERRA, M. A.; FERNANDES, A. P.; FERREIRA, S. L. C.; KORN, M. G. A. Application of multivariate optimization in the development of an ultrasound-assisted extraction procedure for multielemental determination in bean seeds samples using ICP OES. *Microchem. J.*, **91**, 153-158, 2009.

63. LYRA, F. H. **Espectrometria de absorção atômica como ferramenta analítica para determinação de elementos traços em biodiesel**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2010.

64. Especial Armas de Fogo – Revólver .38. Disponível em: <http://abordagempolicial.com/2009>. Acessado em 01 de novembro de 2013.

65. Projéteis. Disponível em: <http://www.taurusarmas.com.br>. Acessado em 01 de novembro de 2013.

66. Perícia Federal: Balística Forense. Disponível em: <http://www.apcf.org.br>. Acessado em 01 de novembro de 2013.

67. LÓPES-LÓPES, M.; DELGADO, J. J.; GÁRCÍA-RUIZ, C. Analysis of microscopic gunshot residues by Raman spectroscopy to assess the weapon memory effect. *Forensic Sci Int.*, **231**, 1-5, 2013.

68. LÓPES-LÓPES, M.; DELGADO, J. J.; GÁRCÍA-RUIZ, C. Ammunition identification by means of the organic analysis of gunshot residues using Raman spectroscopy. *Anal. Chem.*, **84**, 3581-3585, 2012.

69. ZEICHNER, A.; LEVIN, N. Collection and efficiency of gunshot residue (GSR) particles from hair and hands using double sided adhesive tape. *J. Forensic Sci.*, **38**, 571-584, 1993.

70. REID, L.; CHANA, K.; BOND, J. W. Stubs versus swabs? A comparison of

gunshot residue collection techniques. *J. Forensic Sci.*, **3**, 753-756, 2010.

71. DOBNEY, A. M.; WIARDA, W.; DE JOODE, P.; VAN DER PEIJL, G. J. Q. Sector field ICP-MS applied to the forensic analysis of commercially available adhesive packaging tapes. *J. Anal. At. Spec.*, **17**, 478-484, 2002.

72. MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A. Determinação de alumínio em soluções puras contendo ácidos orgânicos e em solo com eletrodo seletivo de fluoreto. *Quim. Nova*, **15**, 286-290, 1992.

73. FEIGL, F.; SUTER, H. A. Analytical use of sodium rhodizonate, *Ind. Eng. Chem. Anal.*, **14**, 840-842, 1972.

74. As 10 principais pistolas que marcaram a história. Disponível em: <http://www.qualitybr.com.br>. Acessado em 02 de novembro de 2013.

75. SARKIS, J. E. S.; NETO, O. N.; VIEBIG, S.; DURRANT, S. F. Measurements of gunshot residues by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry – Further studies with pistols. *Forensic Sci. Int.*, **172**, 63-66, 2007.

76. Comparação entre revólver e pistola. Disponível em: <http://www.clubedetirobarrabonita.com.br>. Acessado em 02 de novembro de 2013.

77. XIAN, Z.; RIJIE, W.; XIAOXIA, Y.; JINGANG, Y. Central composite experimental design applied to the catalytic aromatization of isophorone to 3,5-xyleneol. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **89**, 45–50, 2007.

78. VANINI, G.; CARNEIRO, M. T. W. D.; SOUZA, R. M.; CASTRO, E. V. R.; DESTEFANI, C. A.; ROMAO, W. Analysis of gunshot residues produced by .38 caliber handguns using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, *Microchem. J.* 2013, submitted.

79. Informativo técnico: informações para armas curtas. Disponível em: www.cbc.com.br. Acessado em 01 de novembro de 2013.